

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002220468  
PUBLICATION DATE : 09-08-02

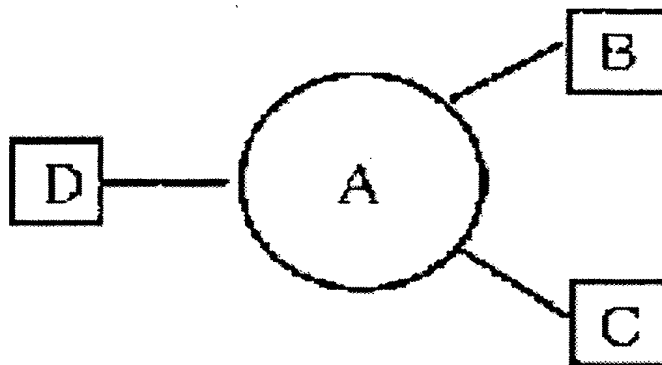
APPLICATION DATE : 20-11-01  
APPLICATION NUMBER : 2001353972

APPLICANT : COMMUNICATION RESEARCH  
LABORATORY;

INVENTOR : MASUKO NOBURO;

INT.CL. : C08G 75/04 C07C321/26 C07C323/09  
C07C323/19 C07C323/62 C07C333/04  
C07D239/95

TITLE : NEW THIOETHER DERIVATIVE,  
PRODUCTION METHOD THEREOF  
AND USAGE THEREOF



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new dendrimer compound, for example useful as a switch-functional material, which responds through luminescence as soon as receiving a stimulus by optical or electric energy.

SOLUTION: The dendrimer compound has, as essential constituents, a core, a dendritic structure, composed of a unit 1 expressed by the following formula, and a surface functional group (a ring A denotes a homo- or hetero-six- membered ring).

COPYRIGHT: (C)2002,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-220468

(P2002-220468A)

(43) 公開日 平成14年8月9日(2002.8.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 G 75/04		C 0 8 G 75/04	4 H 0 0 6
C 0 7 C 321/26		C 0 7 C 321/26	4 J 0 3 0
323/09		323/09	
323/19		323/19	
323/62		323/62	

審査請求 有 請求項の数16 O L (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-353972(P2001-353972)

(22) 出願日 平成13年11月20日(2001.11.20)

(31) 優先権主張番号 特願2000-358444(P2000-358444)

(32) 優先日 平成12年11月24日(2000.11.24)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 301022471

独立行政法人通信総合研究所

東京都小金井市貫井北町4-2-1

(72) 発明者 三木 秀樹

東京都小金井市貫井北町4-2-1 独立

行政法人通信総合研究所内

(72) 発明者 中浜 龍夫

東京都小金井市貫井北町4-2-1 独立

行政法人通信総合研究所内

(74) 代理人 10007/012

弁理士 岩谷 龍

最終頁に続く

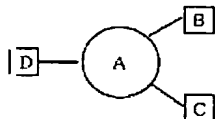
(54) 【発明の名称】 新規チオエーテル誘導体、その製造方法及び用途

(57) 【要約】

【課題】 光又は電気エネルギーによる刺激を受けると直ちに発光により応答する例えばメモリーのスイッチ機構材料として有用な新規 dendrimer 化合物を提供する。

【解決手段】 コアと、下記式；

【化59】



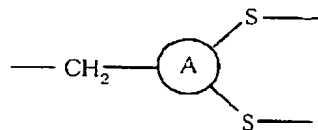
〔式中、環Aは同素又は複素六員環を表す。〕で表されるユニット1からなる樹状構造と、表面官能基とを必須構成要素として含有することを特徴とする dendrimer 化合物。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 コアと、下記式；

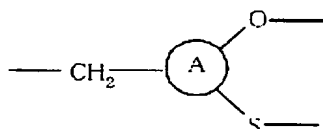
【化1】



〔式中、環Aは同素又は複素六員環を表す。〕で表されるユニット1からなる樹状構造と、表面官能基とを必須構成要素として含有することを特徴とする dendritic 化合物。

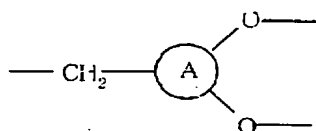
【請求項2】 コアと、請求項1に記載のユニット1及び下記式；

【化2】



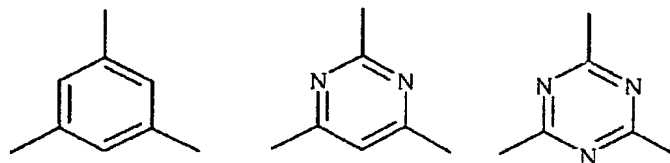
〔式中、環Aは同素又は複素六員環を表す。〕で表されるユニット2又は／及び下記式；

【化3】



〔式中、環Aは同素又は複素六員環を表す。〕で表されるユニット3からなる樹状構造と、表面官能基とからなることを特徴とする dendritic 化合物。

【請求項3】 コアと、請求項1に記載のユニット1からなる部分樹状構造、請求項2に記載のユニット2からなる部分樹状構造及び請求項2に記載のユニット3からなる部分樹状構造のうち2種以上部分樹状構造を有する樹状構造と表面官能基とからなることを特徴とする dendritic 化合物。



を表される環であって、結合手が延びている位置に置換基B、置換基C及び置換基Dを有し、上記環の結合手以外の位置は置換されていてもよく、置換基Bは、 $-S(O)_n R^1$ 〔式中、nは0～2の整数を表し、 $R^1$ は置換基を表す。〕を表し、置換基Cは、 $X^1 R^2$ 〔式中、 $X^1$ は介在基を表し、 $R^2$ は置換基を表す。〕を表し、置換基Dは、環Aと炭素原子を介して結合している置換基を表す。〕で表されるチオ化合物。

ドリーマー化合物。

【請求項4】 樹状構造の世代数が2～10であって、樹状構造が、請求項1に記載のユニット1からなる世代と、請求項2に記載のユニット2からなる世代又は／及び請求項2に記載のユニット3からなる世代とから構成されていることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の dendritic 化合物。

【請求項5】 ユニット1、ユニット2及びユニット3の環Aが、ベンゼン環、ピリミジン環又はトリアジン環であることを特徴とする請求項1～4に記載の dendritic 化合物。

【請求項6】 表面官能基が、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアラルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボキシ基、第四アンモニウム基であることを特徴とする請求項1～5に記載の dendritic 化合物。

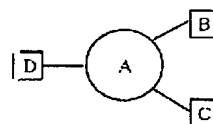
【請求項7】 表面官能基が、トープチル基である請求項6に記載の dendritic 化合物。

【請求項8】 コアが発色官能基であることを特徴とする請求項1～7に記載の dendritic 化合物。

【請求項9】 コアがローダミン色素、キナゾリン、ペリレン (perylene)、アゾ化合物、2,5-ジヒドロキシ安息香酸メチルエステル、ボルフィリン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、1-(4,4',4''-トリヒドロキシフェニル)エタンおよびクマリン誘導体から選ばれる化合物の残基であることを特徴とする請求項1～7に記載の dendritic 化合物。

【請求項10】 下記式；

【化4】



〔式中、環Aは、

【化5】

【請求項11】  $R^1$  及び  $R^2$  が、それぞれ同一又は異なってアルカリ金属、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、アラルキル基、カルバモイル基又はチオカルバモイル基である請求項10に記載のチオ化合物。

【請求項12】  $X^1$  がメチレン基、ジメチルメチレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキサイド又はスルホン基である請求項10又は11に記載のチオ化合物。

【請求項13】 置換基Dが、シアノ基、ホルミル基又



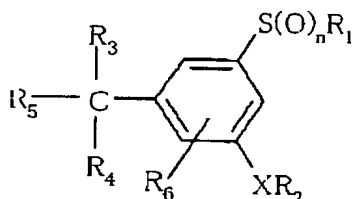
は $X^2 R^3$ 〔式中、 $X^2$ は置換されていてもよいメチレン基、カルボニル基又はチオカルボニル基を表し、 $R^3$ は保護されていてもよい水酸基、メルカプト基又はアミノ基を表す(但し、 $X^2$ がカルボニル基で $R^3$ が水酸基である場合を除く)。〕で表される基である請求項10～12のいずれかに記載のチオ化合物。

【請求項14】 3, 5-ジメルカプトベンジルアルコール。

【請求項15】 3, 5-ジメルカプトベンジルメルカプタン。

【請求項16】 式

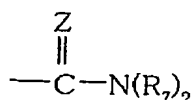
【化6】



〔式中、 $R_1$ 及び $R_2$ はそれぞれ(1)ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、(2)水素原子、(3)フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アルコキシ基又はチオアルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基、

(4)上記置換基で置換されていてもよいフェニル基、又は(5)上記置換基で置換されていてもよいアラルキル基、(6)式

【化7】



で表されるジ置換カルバモイル基又はチオカルバモイル基を表す。ここで、 $R_7$ は(1)フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、(2)上記置換基で置換されていてもよいフェニル基、又は(3)上記置換基で置換されていてもよいアラルキル基を表し、 $Z$ は酸素原子もしくは硫黄原子を表す。 $n$ は0～2の整数を、 $X$ はメチレン基、ジメチルメチレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホオキシド、又はスルホン基を表す。 $R_3$ 及び $R_4$ は(1)水素原子、(2)フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、(3)上記置換基で置換されていてもよいフェニル基、又は(4)上記置換基で置換されていてもよいアラルキル基、もしくは $R_3$ 及び $R_4$ で結合を形成してメチン基、ケトン基もしくはチオケトン基を形成していてもよい。更に、 $C$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ でシアノ基を形成していてもよいことを表す。 $R_5$ は(1)水酸基、(2)メルカプト基、(3)アミノ基、(4)ホルミル基、(5)フッ素原子、塩素原子、臭素原子等ハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、(6)上記置換基で置換

されていてもよいアルコキシ基、(7)上記置換基で置換されていてもよいチオアルコキシ基、(8)上記置換基で置換されていてもよいフェニル基、又は(9)上記置換基で置換されていてもよいアラルキル基を表す。 $R_6$ は水素、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ニトロ基、シアノ基、ジメチルアミノ基、又はジエチルアミノ基を意味する。〕で表される化合物又はその塩。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、新規チオエーテル誘導体、その製造方法及び用途、特にS含有 dendrimer 及びその合成中間体に関する。

【0002】

【従来の技術】 dendrimer 化合物は、特異な高分子構造を有し、広範囲な分野への応用が期待されている。 dendrimer 化合物は中心のコア(核)と、規則的正しい枝分かれ(ユニット)を繰り返して構成される樹状構造と最外層に配置される表面官能基とが三次元的に展開する特異な化学構造を有し、例えばナノ科学、通信科学、電子材料科学、医学、薬学、生物学、界面科学、材料科学等の分野で多くの研究がなされている(VCH出版社1996年発行の「Dendritic Molecules」、1998年6月現代化学第20～40頁「 dendrimer の分子設計」、「 dendrimer の多彩な機能」、高分子47巻11月号(1998年)「 dendrimer の非線形光学材料への応用」)。 dendrimer の科学は1990年半ば頃から脚光を浴び研究数が増えてきた最新の科学といえる。又、例えば医薬・農薬への利用(特開平7-330631)、太陽電池、電子写真感光体への利用(特開平11-40871)、電子材料への利用(特開平11-171812)、液晶への利用(特開2000-264965)、塗料、インキへの利用(特開平11-140180)、蛍光性樹脂シートへの利用(特開平11-323324)、検出又は定量方法への利用(特開平11-218494)、生物応答調節剤への利用(特表平8-510761)等、種々の産業上利用可能な発明が提供されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は優れた機能を有する新規 dendrimer 化合物ならびにその製造のために有用な新規合成中間体を提供することを課題とする。より具体的には、光又は電気等のエネルギーを受けると、樹状構造部分に存在する電子が直ちに電子不足となっているコアに流入して、コア部分が発光することができ、従って電子材料(例えばメモリーのスイッチ)として有用な新規 dendrimer 化合物を提供することを主目的とする。本発明のその他の目的は、下記の発明から明らかとなる。

【0004】

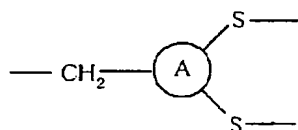


【課題を解決するための手段】上記課題に対して本発明者らは鋭意検討した結果、本発明のS原子含有デンドリマー化合物の創製に成功した。又、本発明者らは、本発明のデンドリマー化合物は樹状構造部に多数のイオウ原子を使用することで、酸素原子にはないd-軌道電子の活用を検討した。イオウ原子のd-軌道電子は酸素原子のp-軌道電子よりも原子核により遠く存在するので、より動きが自由な電子であること、光又は電気エネルギーがd-軌道電子により、電子不足構造となっているコアに容易に伝達されること、コア構造に発光性化合物残基を用いると伝達された電子によってコア部分が発光すること、酸素原子よりもイオウ原子の方が樹状構造とコアとの分極が大きいこと、従って本発明のデンドリマー化合物は例えば電子材料（例えばメモリーのスイッチ手段）として有用であること等の新知見を得た。

【0005】又、本発明者らは、S原子含有デンドリマー化合物は酸化による劣化が起こり得るが、樹状構造の外側（コアと反対側）に表面官能基として、立体的にバルキーな置換基（好ましくはメーブチル基）を配することにより、デンドリマー化合物の耐久性を増大させ高寿命化をもたらすことも知見した。又、本発明者らは、本発明のS原子含有デンドリマーが特定構造の新規合成中間体から工業的に有利に製造され得ることを知見した。本発明者らはこのような数多くの新知見を得、さらに検討を重ねて、本発明を完成するに至った。

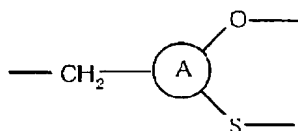
【0006】すなわち、本発明は（1）コアと、下記式；

【化8】



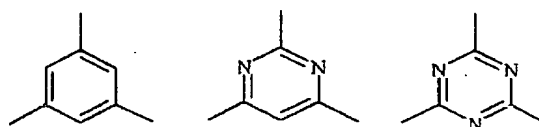
〔式中、環Aは同素又は複素六員環を表す。〕で表されるユニット1からなる樹状構造と、表面官能基とを必須構成要素として含有することを特徴とするデンドリマー化合物、（2）コアと、前記（1）に記載のユニット1及び下記式；

【化9】



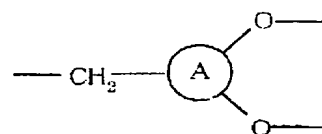
〔式中、環Aは同素又は複素六員環を表す。〕で表されるユニット2又は／及び下記式；

【化10】



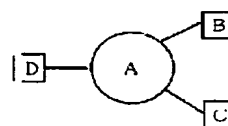
〔式中、環Aは、  
【化12】

を表される環であって、結合手が延びている位置に置換基B、置換基C及び置換基Dを有し、上記環の結合手以



〔式中、環Aは同素又は複素六員環を表す。〕で表されるユニット3からなる樹状構造と、表面官能基とからなることを特徴とするデンドリマー化合物、（3）コアと、前記（1）に記載のユニット1からなる部分樹状構造、前記（2）に記載のユニット2からなる部分樹状構造及び前記（2）に記載のユニット3からなる部分樹状構造のうち2種以上部分樹状構造を有する樹状構造と表面官能基とからなることを特徴とするデンドリマー化合物、（4）樹状構造の世代数が2～10であって、樹状構造が、前記（1）に記載のユニット1からなる世代と、前記（2）に記載のユニット2からなる世代又は／及び前記（2）に記載のユニット3からなる世代とから構成されていることを特徴とする前記（1）～（2）のいずれかに記載のデンドリマー化合物、（5）ユニット1、ユニット2及びユニット3の環Aが、ベンゼン環、ピリミジン環又はトリアジン環であることを特徴とする前記（1）～（4）に記載のデンドリマー化合物、（6）表面官能基が、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアラルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボキシ基、第四アンモニウム基であることを特徴とする前記（1）～（5）に記載のデンドリマー化合物、（7）表面官能基が、メーブチル基である前記（6）に記載のデンドリマー化合物、（8）コアが発色官能基であることを特徴とする前記（1）～（7）に記載のデンドリマー化合物、（9）コアがローダミン色素、キナゾリン、ペリレン（perylene）、アゾ化合物、2，5-ジヒドロキシ安息香酸メチルエステル、ホルフィリン、4，4'-ジヒドロキシビフェニル、1-（4，4'，4''-トリヒドロキシフェニル）エタンおよびクマリン誘導体から選ばれる化合物の残基であることを特徴とする前記（1）～（7）に記載のデンドリマー化合物、（10）下記式；

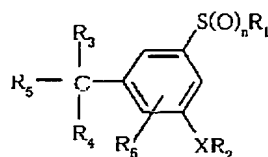
【化11】





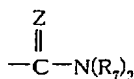
外の位置は置換されていてもよく、置換基Bは、 $-S(O)_n R^1$  (式中、 $n$ は0~2の整数を表し、 $R^1$ は置換基を表す。)を表し、置換基Cは、 $X^1 R^2$  (式中、 $X^1$ は介在基を表し、 $R^2$ は置換基を表す。)を表し、置換基Dは、環Aと炭素原子を介して結合している置換基を表す。)で表されるチオ化合物、(11)  $R^1$ 及び $R^2$ が、それぞれ同一又は異なってアルカリ金属、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、アラルキル基、カルバモイル基又はチオカルバモイル基である前記(10)に記載のチオ化合物、(12)  $X^1$ がメチレン基、ジメチルメチレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキサイド又はスルホン基である前記(10)又は(11)に記載のチオ化合物、(13) 置換基Dが、シアノ基、ホルミル基又は $X^2 R^3$  (式中、 $X^2$ は置換されていてもよいメチレン基、カルボニル基又はチオカルボニル基を表し、 $R^3$ は保護されていてもよい水酸基、メルカプト基又はアミノ基を表す(但し、 $X^2$ がカルボニル基で $R^3$ が水酸基である場合を除く。))で表される基である前記(10)~(12)のいずれかに記載のチオ化合物、(14) 3, 5-ジメルカプトベンジルアルコール、(15) 3, 5-ジメルカプトベンジルメルカプタン、及び(16) 式

【化13】



(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ はそれぞれ(1)ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、(2)水素原子、(3)フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アルコキシ基又はチオアルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基、(4)上記置換基で置換されていてもよいフェニル基、又は(5)上記置換基で置換されていてもよいアラルキル基、(6)式

【化14】



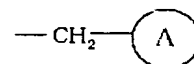
で表されるジ置換カルバモイル基又はチオカルバモイル基を表す。ここで、 $R_7$ は(1)フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、(2)上記置換基で置換されていてもよいフェニル基、又は(3)上記置換基で置換されていてもよいアラルキル基を表し、 $Z$ は酸素原子もしくは硫黄原子を表す、 $n$ は0~2の整数を、 $X$ はメチレン基、ジメチルメチレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホオキサイド、又はスルホン基を表す、 $R_3$ 及び $R_4$ は(1)水素原子、(2)フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、(3)上

記置換基で置換されていてもよいフェニル基、又は(4)上記置換基で置換されていてもよいアラルキル基、もしくは $R_3$ 及び $R_4$ で結合を形成してメチン基、ケトン基もしくはチオケトン基を形成していてもよい。更に、 $C$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ でシアノ基を形成していてもよいことを表す、 $R_5$ は(1)水酸基、(2)メルカプト基、(3)アミノ基、(4)ホルミル基、(5)フッ素原子、塩素原子、臭素原子等ハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、(6)上記置換基で置換されていてもよいアルコキシ基、(7)上記置換基で置換されていてもよいチオアルコキシ基、(8)上記置換基で置換されていてもよいフェニル基、又は(9)上記置換基で置換されていてもよいアラルキル基を表す、 $R_6$ は水素、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ニトロ基、シアノ基、ジメチルアミノ基、又はジエチルアミノ基を意味する。)で表される化合物又はその塩、に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明における用語の定義は、下記のとおりである。アルキル基は直鎖もしくは分枝状であってよく、炭素数1~6のものが優れている。アルコキシ基は直鎖もしくは分枝状であってよく、炭素数1~6のものが優れている。アラルキル基はアリール基とアルキル基とが結合した基であって、アルキル基は上記の同意義であって、アリール基は炭素数5~12のものが優れ、好ましくは炭素数6~8である。アリール基は複素芳香環であってよく、1~3の炭素原子と1~3の酸素、イオウ又は/及び窒素原子からなるものが優れている。「置換されていてもよい」における置換基としては例えば炭素数1~20の炭素数を有する炭化水素基(例えば炭素数1~6のアルキル基、炭素数5~12のアラルキル基等の炭化水素基が好ましい)、炭素数1~6のアルコキシ基、ハロゲン、水酸基、メルカプト基等が挙げられる。又、介在基としては、例えば直鎖もしくは分枝状の炭素数1~6のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 又は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、もしくは $-SO-$ を含む炭素数1~6のアルキレン基が挙げられる。表面官能基は、置換されていてもよい炭素数1~20の炭化水素基であってよく、好ましくは式

【化15】



(式中、 $A$ は上記の定義と同一)で表わされる。 $A$ は、好ましくは例えば1~3個の上記アルキル基、1~3個の上記アルコキシ基又は/及び1~3個の $CONH(C H_2)_2 N^+(C H_3)_3$ 、最も好ましくは1~3個のトープチル基で置換されている。1~3個のうち、2個の置換基による置換が好ましい。



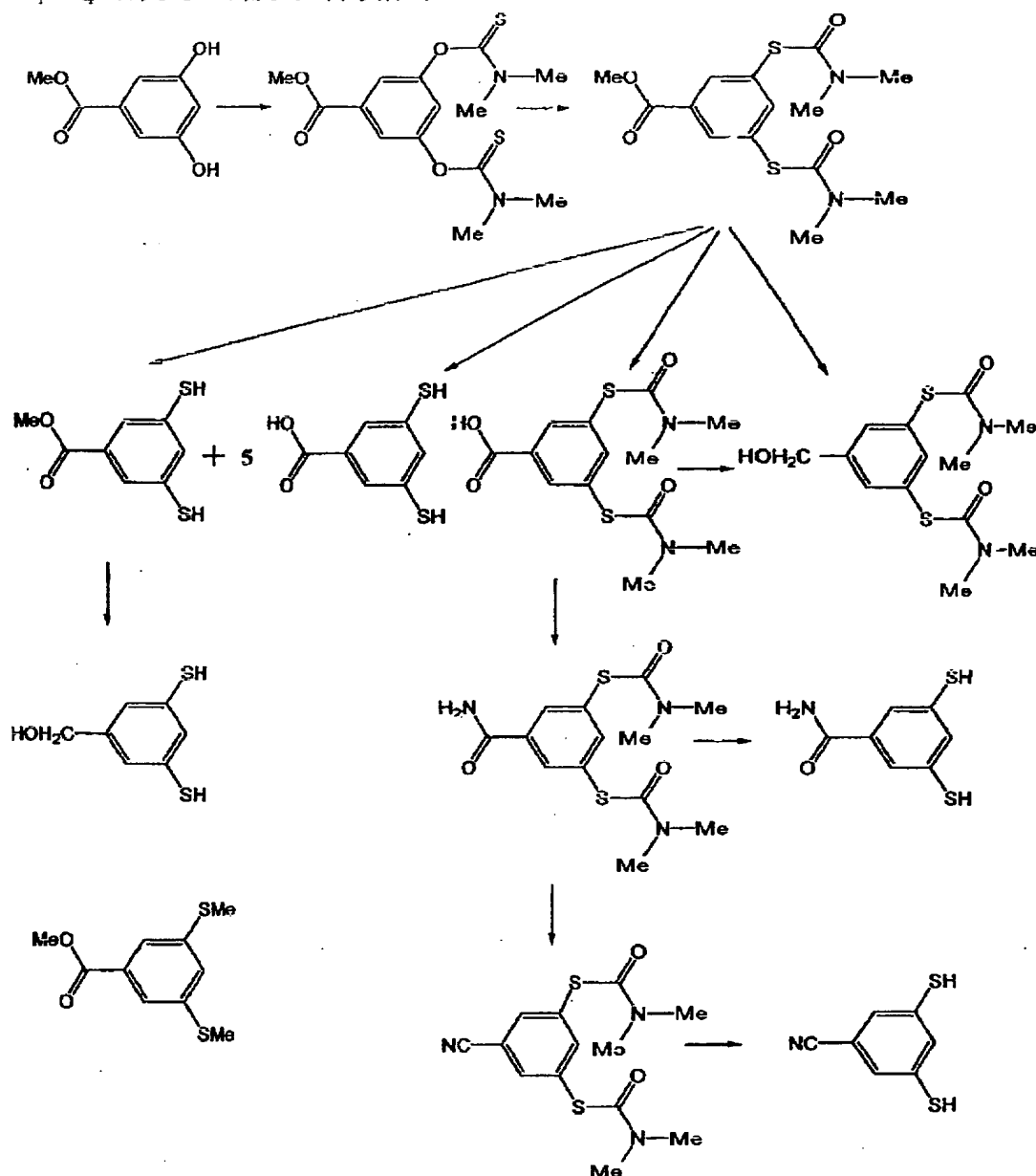
【0008】本発明において、同素又は複素六員環としては、具体的にはベンゼン環、ピリジン環、トリアジン環、ジアジン環（たとえばピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環など）が挙げられる。表面官能基としては、具体的にはトープチル基、 $\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 、メトキシ基などのアルコキシ基等が挙げられるが、本発明においては最も好ましくはトープチル基である。アルキル基は、直鎖もしくは分枝状であってよく、好ましくは炭素数が $\text{C}_1 - 4$ であるものが好ましい。具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、トープチル等が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル、フェネチル等が挙げられる。アルコキシは、直鎖もしくは分枝状であってよく、好ましくは炭素数が $\text{C}_1 - 4$ であるものが好ましく、具体的には

メトキシ基、エトキシ基、*i*-プロポキシ基、トープトキシ基等が挙げられる。発色官能基としては、公知の発色官能基であってよく、具体的には例えばD-ダミン色素、キナゾリン、ペリレン、アゾ化合物、2,5-ジヒドロ安息香酸メチルエステル、ポルフィリン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル又は1-(4,4',4''-トリヒドロキシフェニル)エタンから導かれる基が好ましい。上記(10)～(14)に記載された合成中間体は新規化合物であるが、自体公知の反応に従い工業的に容易に製造され得るその一例を以下に示す。

【0009】

【実施例】

【化16】



【0010】このようにして得られる合成中間体を用い

て、デンドリマーを製造する。自体公知の反応手段、例

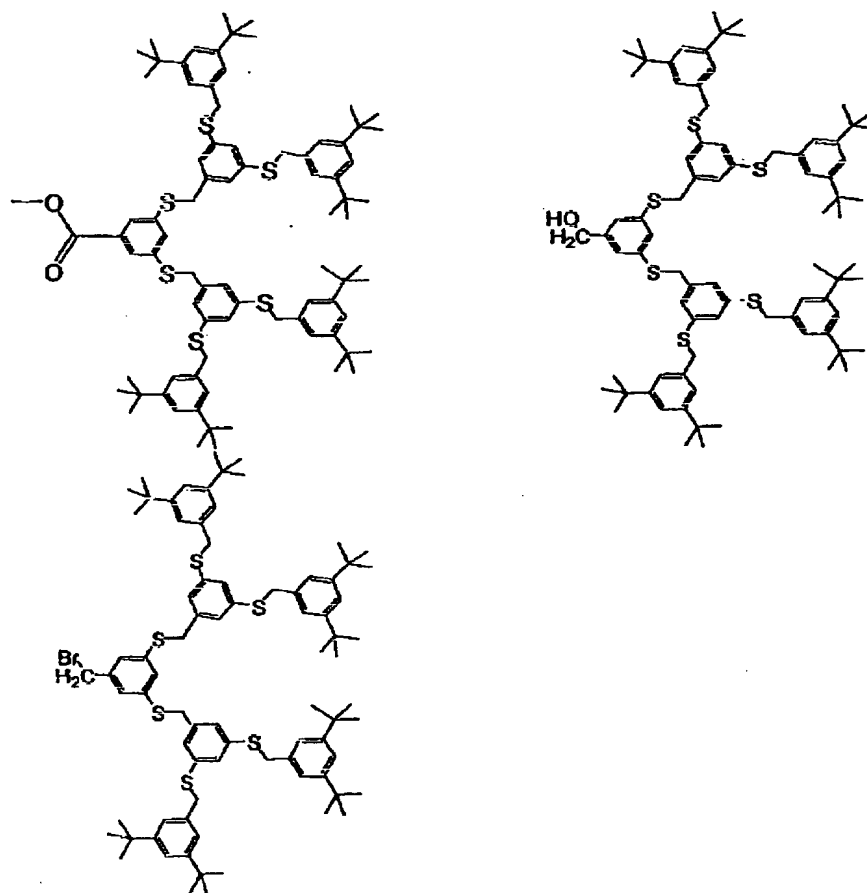
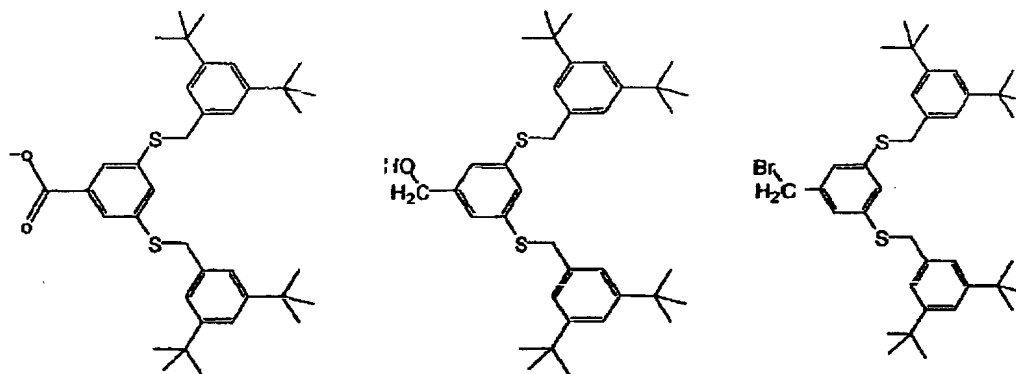


例えば中心のコアから外側の樹状構造さらに表面官能基に向かって化学合成を進めていくダイバージェント合成法又は最外層の表面官能基から内側に向かって樹状構造さらにコアに向かって化学合成を進めていくコンバージェ

ント合成法のいずれでもよい。このようにして下記する化合物やデンドリマーが得られる。

【0011】

【化17】

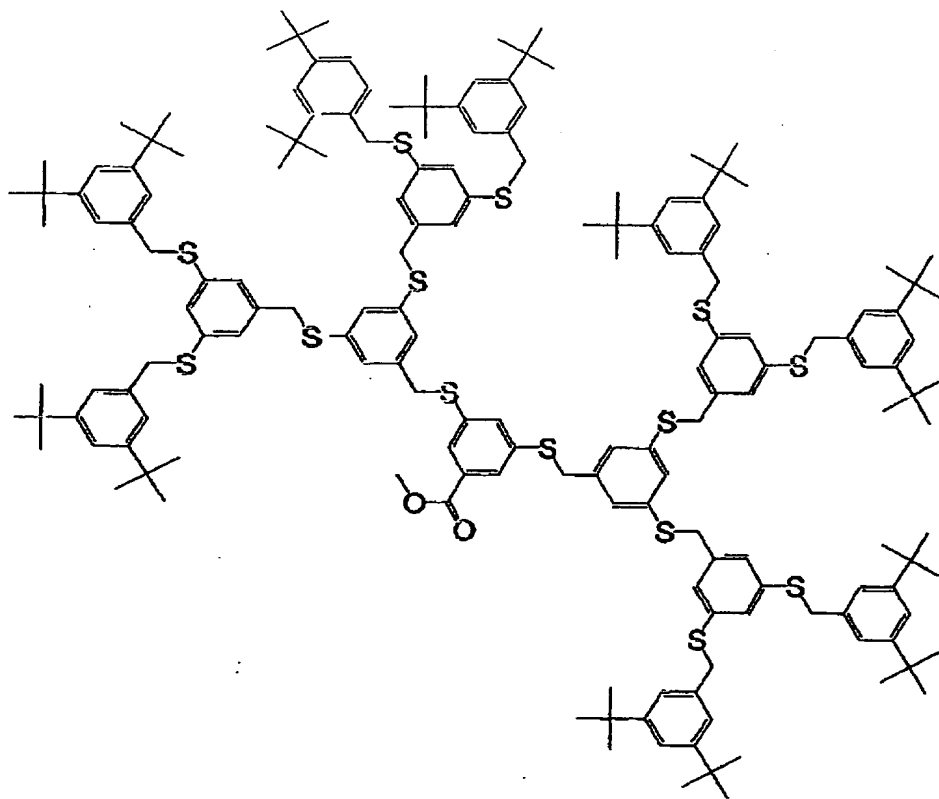


【0012】上記の製造方法の反応をさらに進めると例えば下記するより世代数の大きいデンドリマー化合物が

得られる。

【化18】

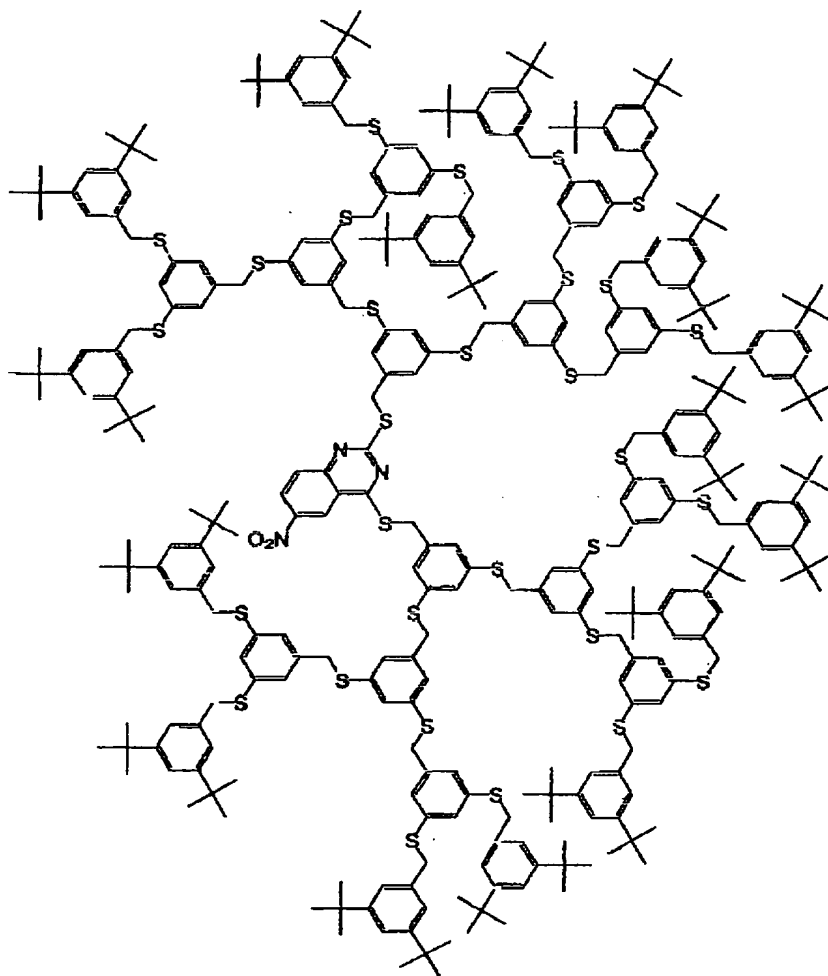




【0013】

【化19】

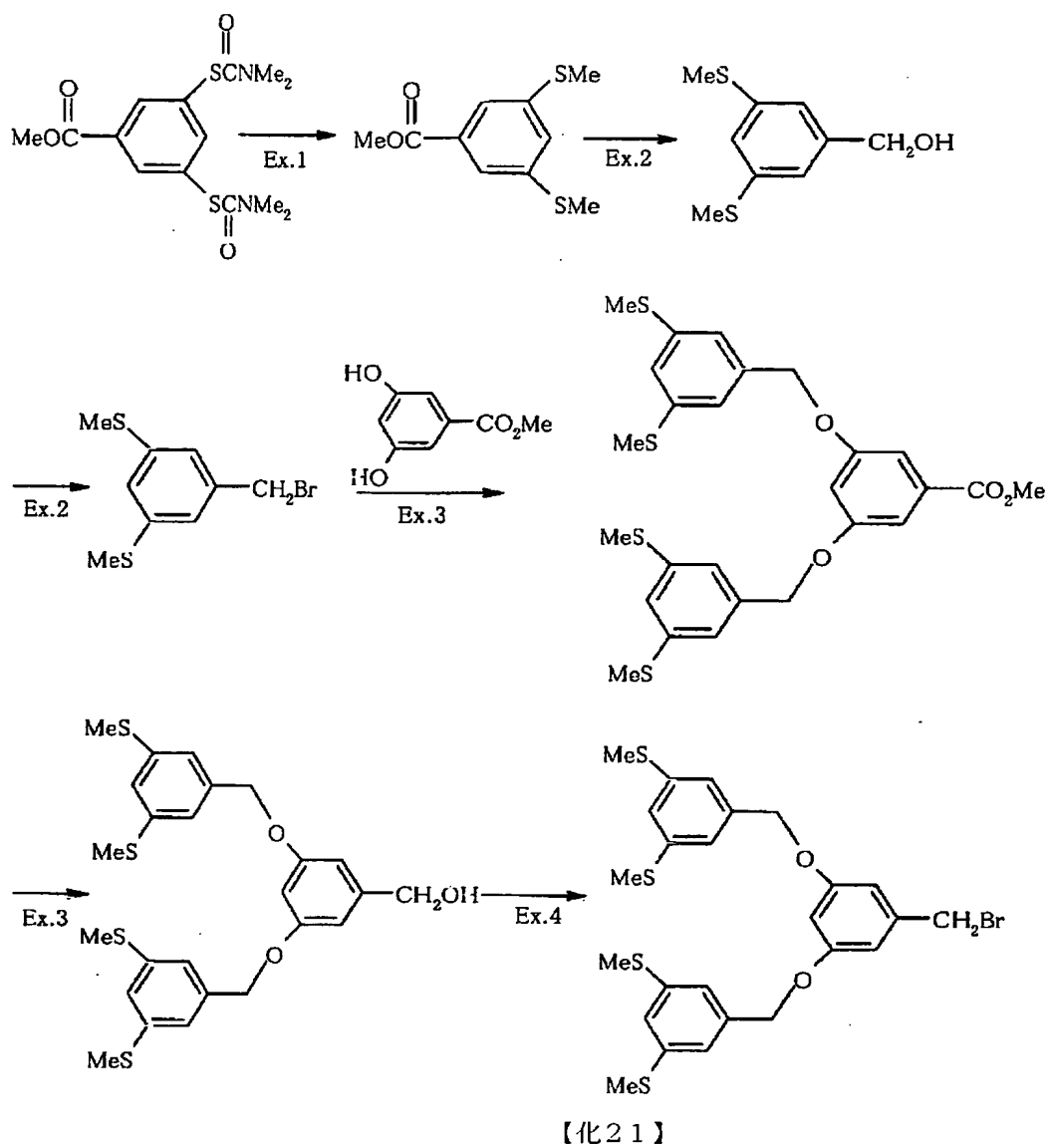




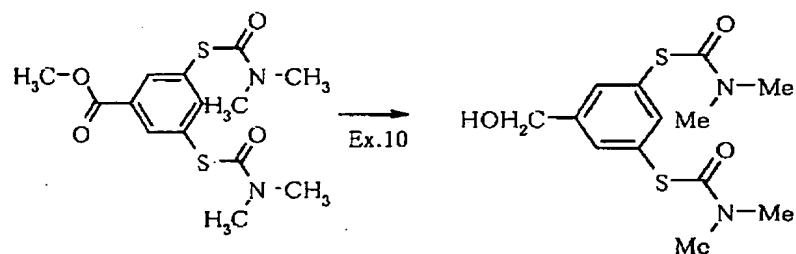
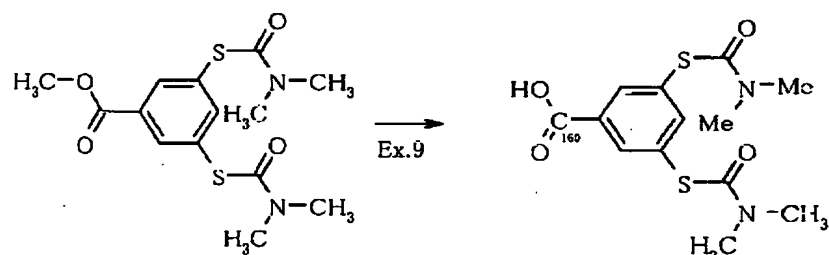
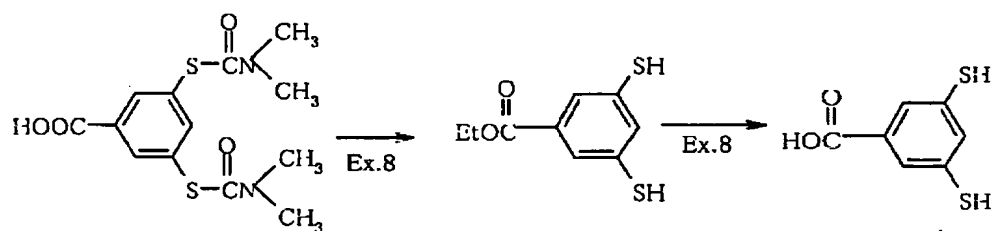
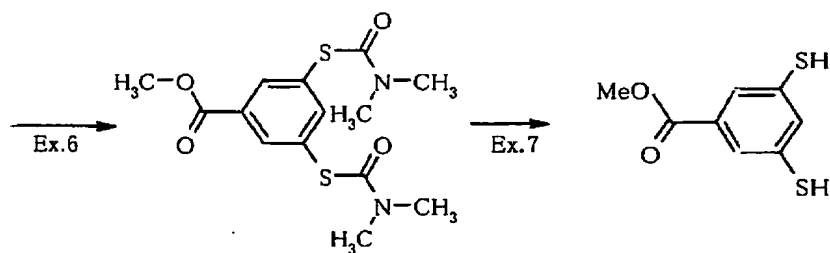
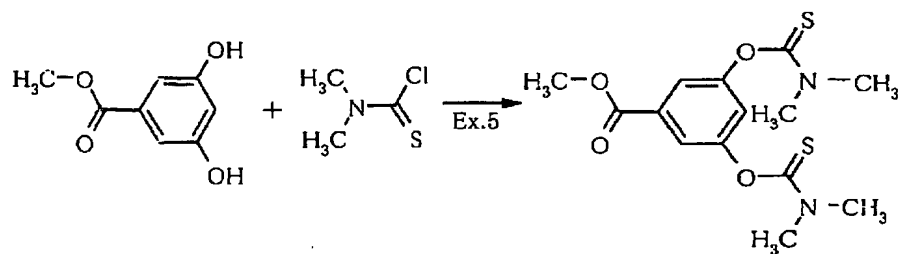
【0014】次いで、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明は実施例のみ限定して解釈すべきではない。実施例に関する反応を図示する。Exは実施例を表す。

【0015】  
【化20】





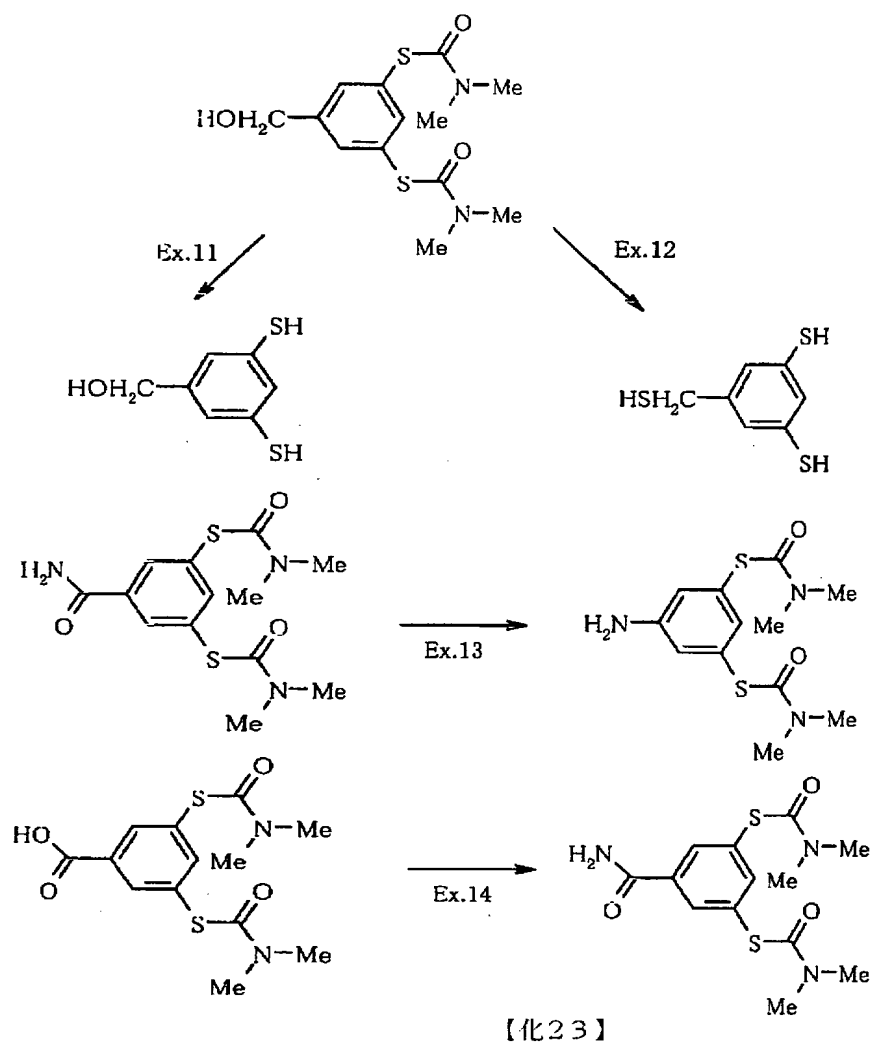




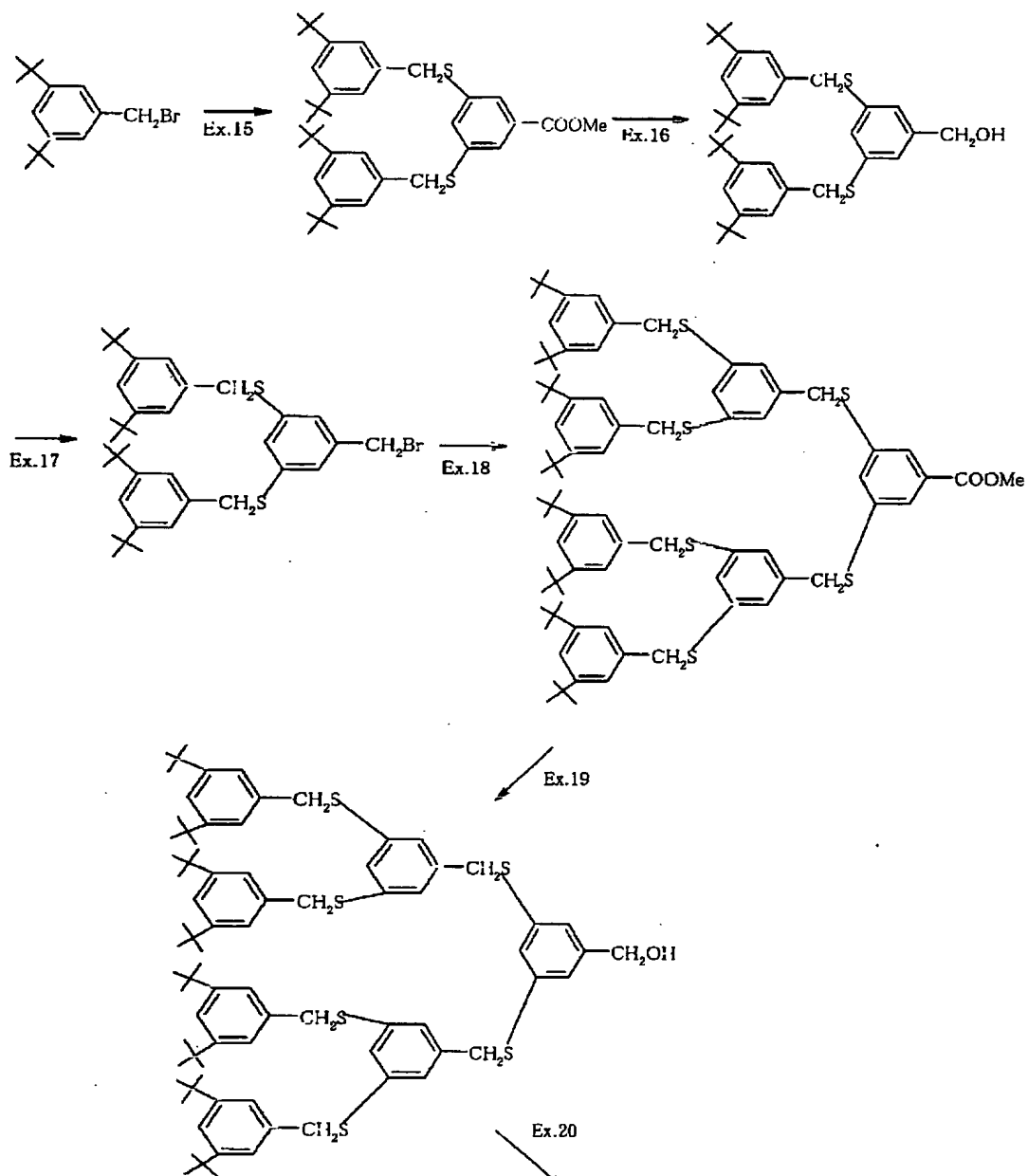
【0017】

【化22】





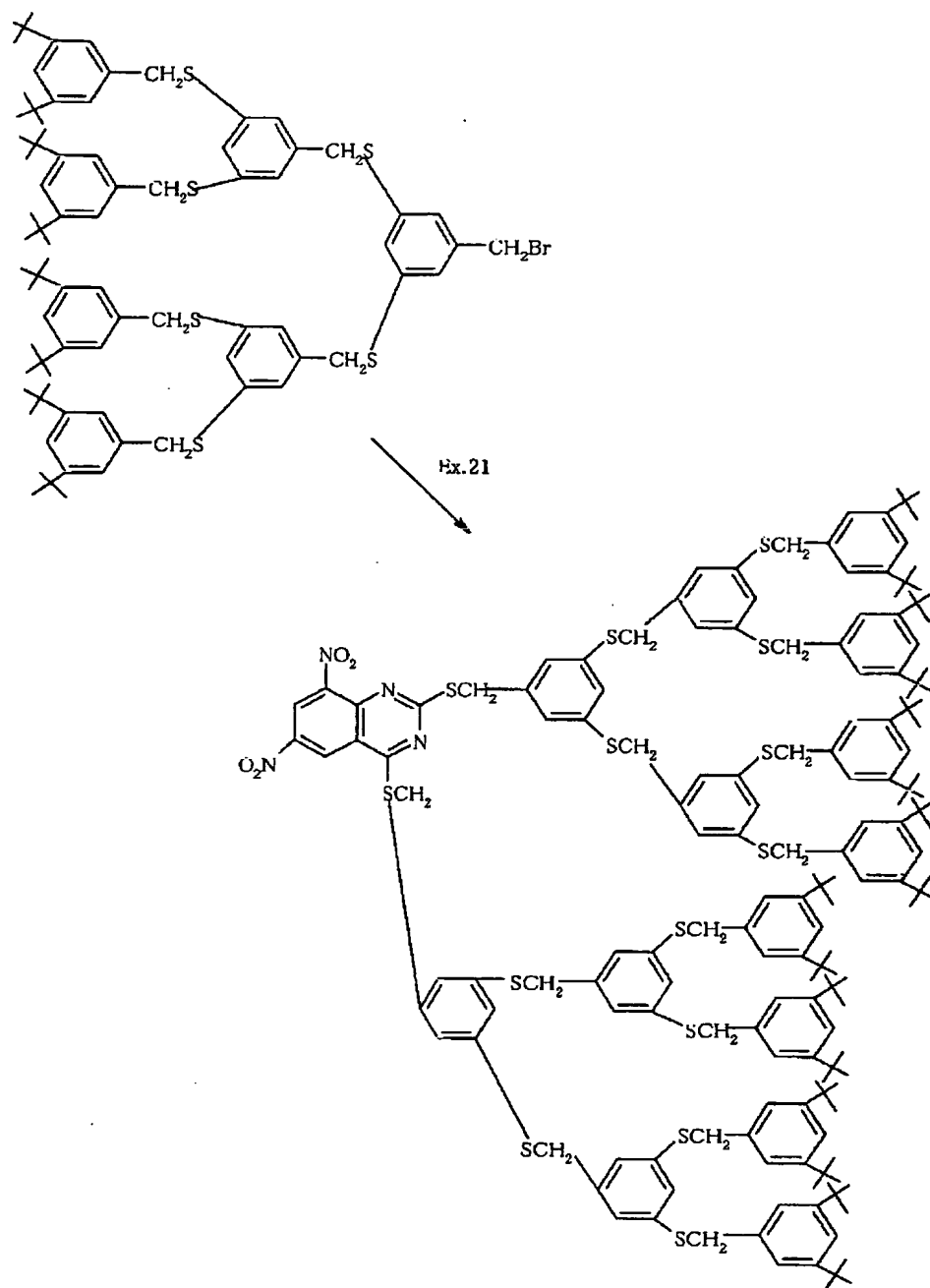




【 0019 】

【 化 24 】



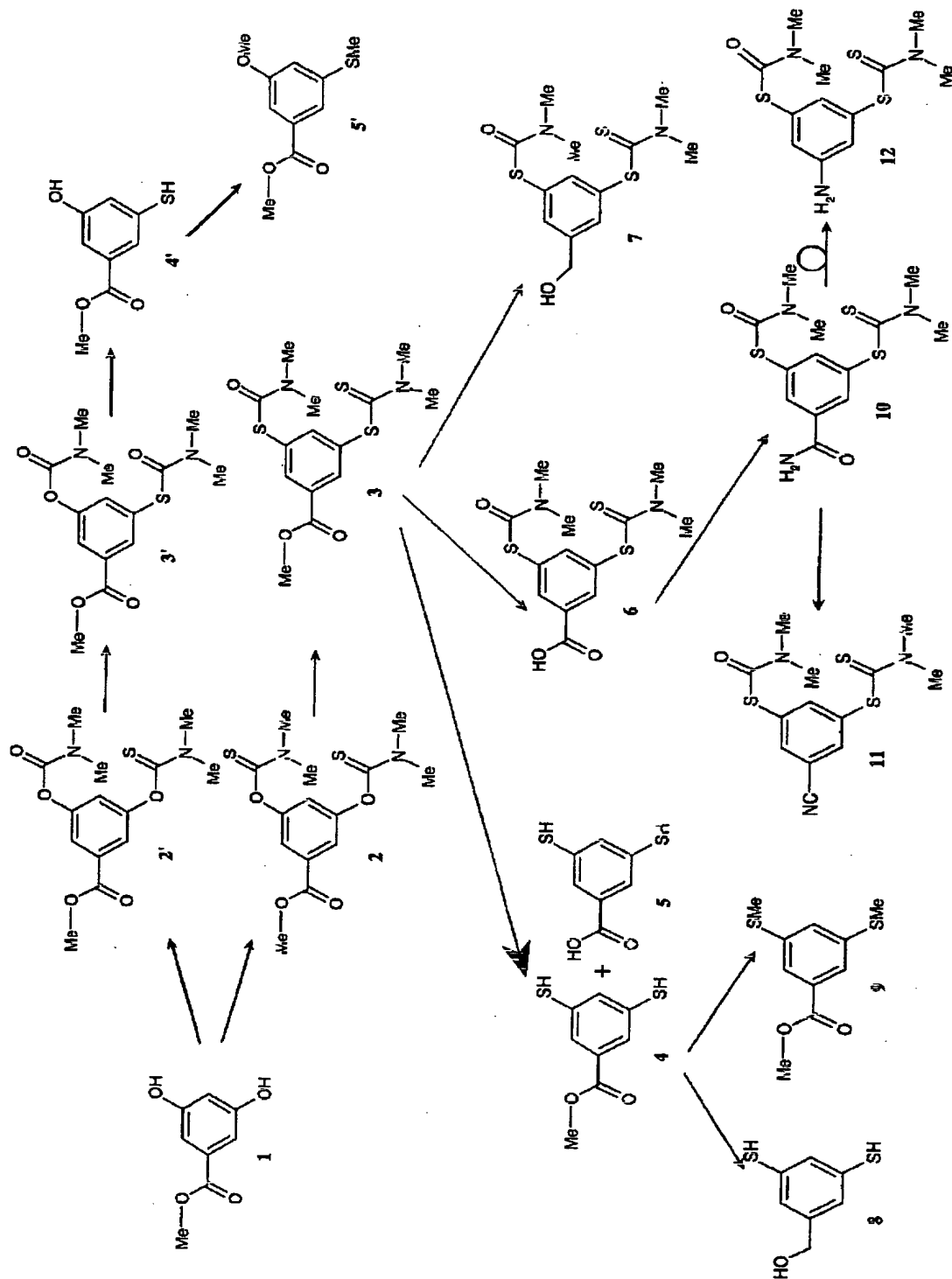


上記と同様にして下記化合物を製造できる。

【0020】

【化25】

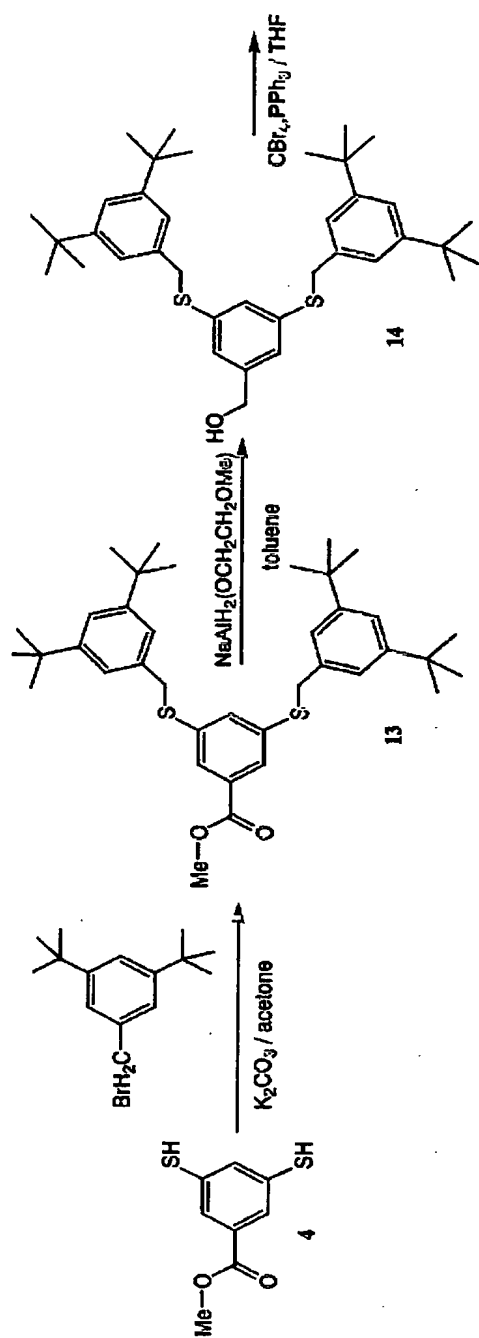




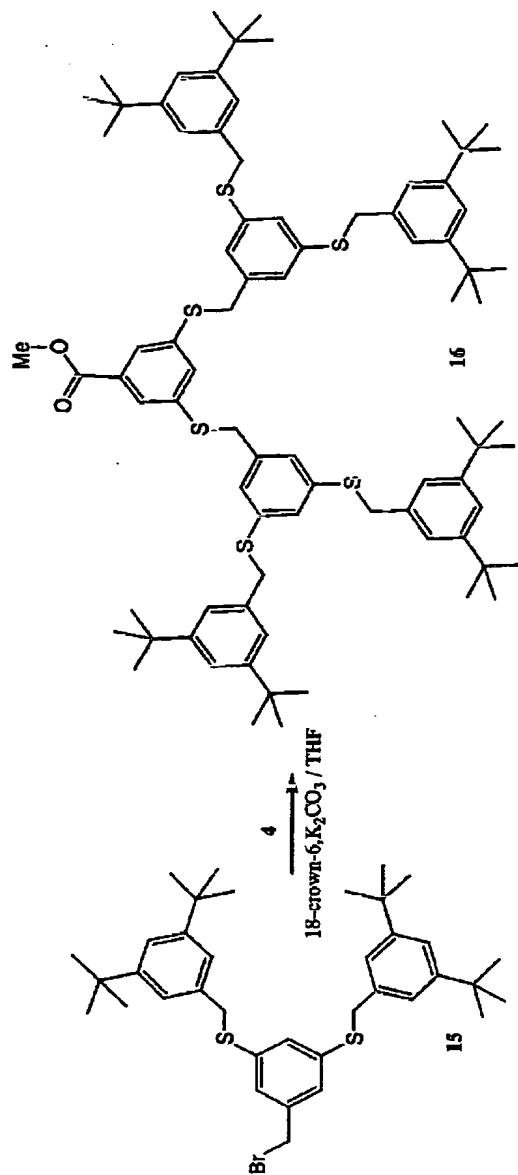
【 0 0 2 1 】

【化26】



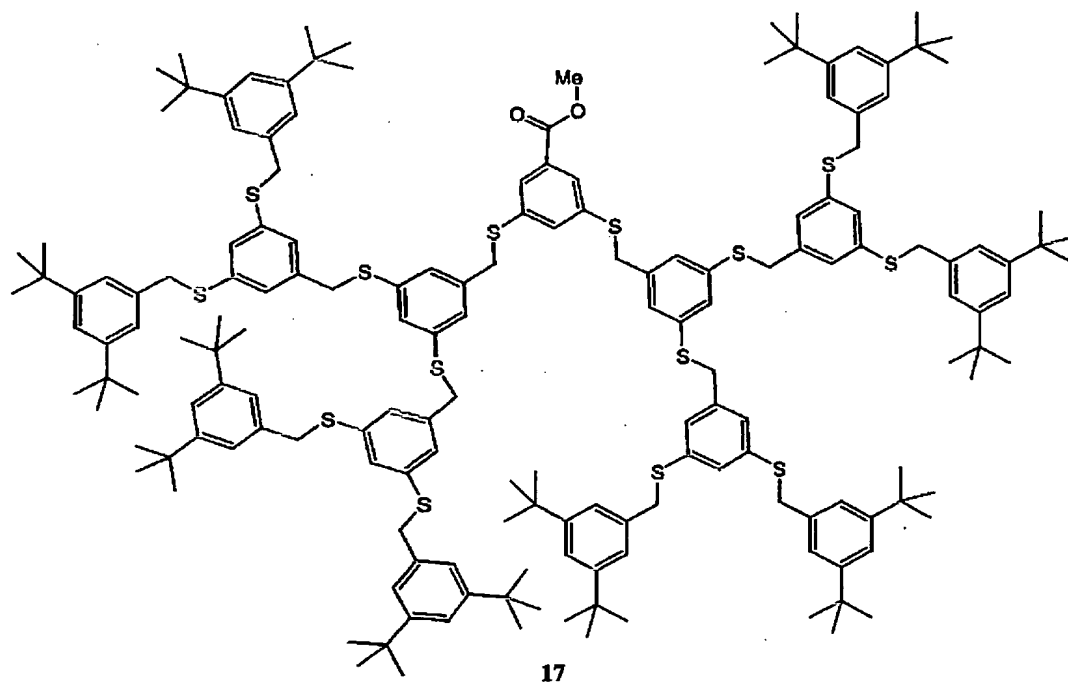


【 0022 】



【 化 27 】

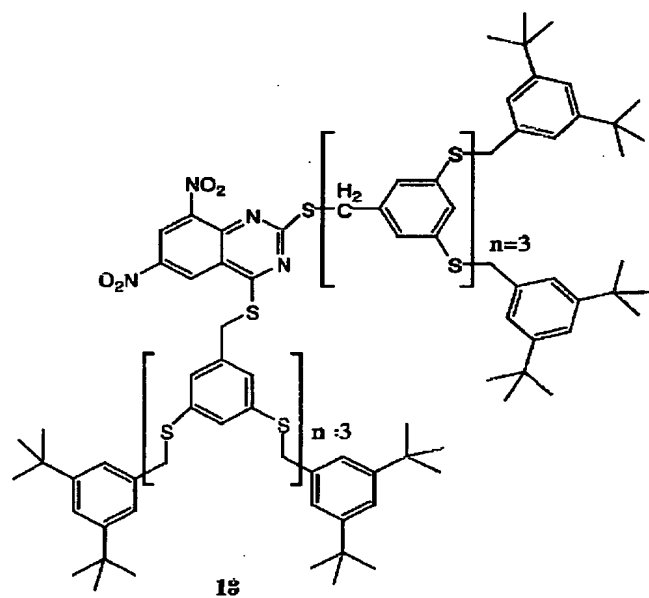




17

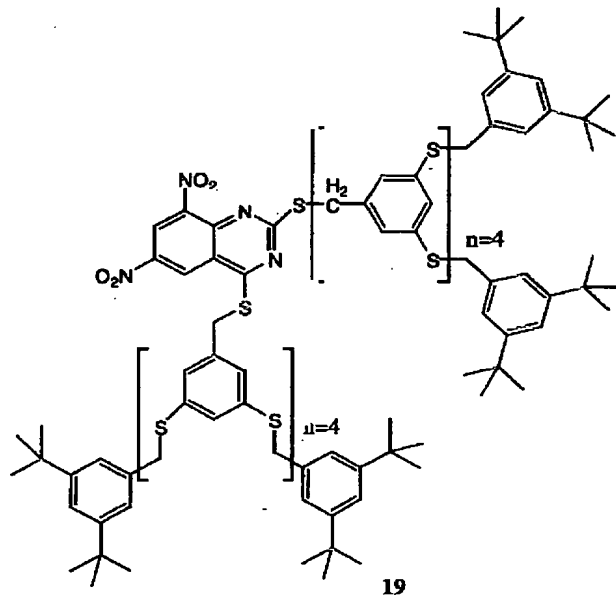
【0023】

【化28】



18

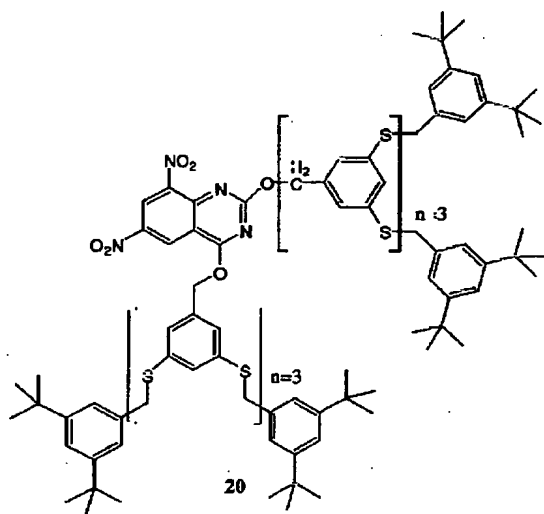
【0024】



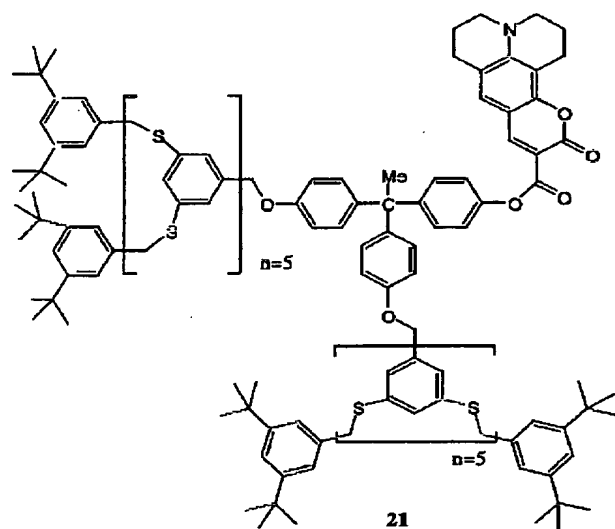
19

【化29】





20



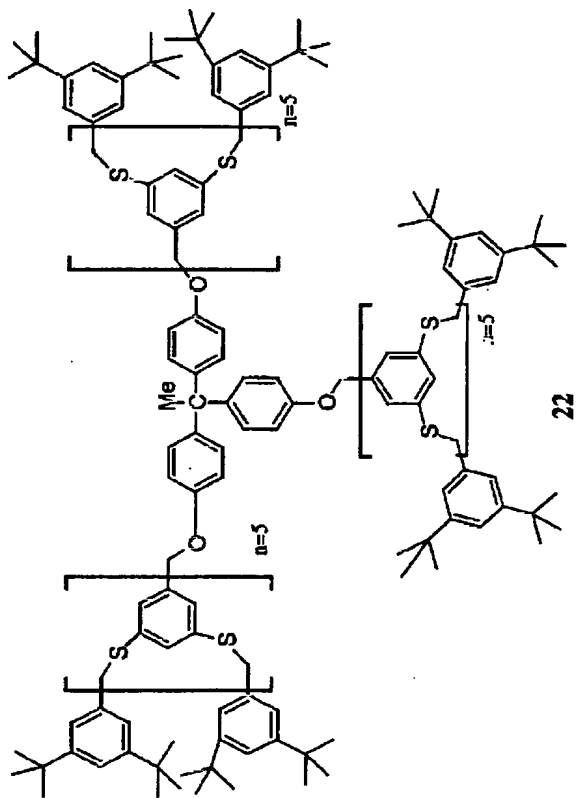
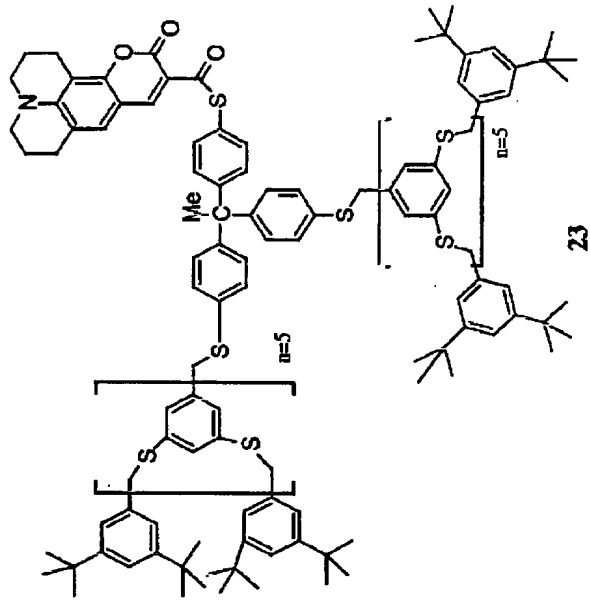
21

【0025】

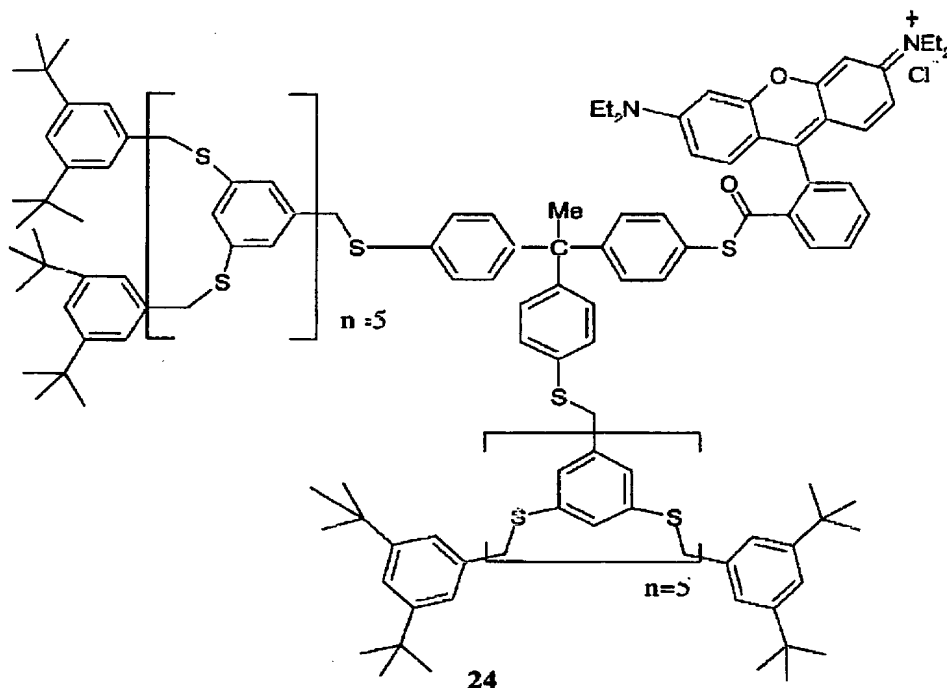
【化30】



【0026】  
【化31】



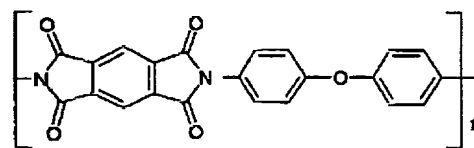




【0027】本発明化合物の用途についての一例を図に基づいて具体的に説明する。図1は、本発明の単一電子トンネル素子の層構成を示す模式図である。本発明では、基板1上に下部電極2、下部ポリイミドLB膜層3、中間電極層4、上部ポリイミドLB膜層5及び上部電極6を順次積層することにより、単一電子トンネル素子を構成する。基板1を構成する材料としては特に制限はなく、例えば金属、ガラス、陶磁器、セラミックス、プラスチック等の通常電子部材の基板として使用される材料を使用することができる。また、下部電極2及び上部電極6としては、金、銀、銅などの金属薄膜等を使用することができる。下部電極2の上には、下部ポリイミドLB膜層3を形成させる。本発明において、ポリイミドLB膜とはラングミュア・ブロッジェット法により形成された、ポリイミドの単分子膜あるいはその累積膜を意味する。本発明の単一電子トンネル素子では、この下部ポリイミドLB膜層3を13-30層のポリイミド単分子膜を累積することで構成できる。ポリイミドLB膜を構成するポリイミドとしては、各種の構造を有するポリイミドを使用することが可能であるが、式25で表される繰返し単位を有するポリイミドを使用した場合には、単分子膜の厚さが制御可能となるので好ましい。その場合、ポリイミドLB膜層3の形成は、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の状態では単分子膜の累積を行った後に、化学処理によりイミド化を行うことが好ましい。

【0028】

【化32】



25

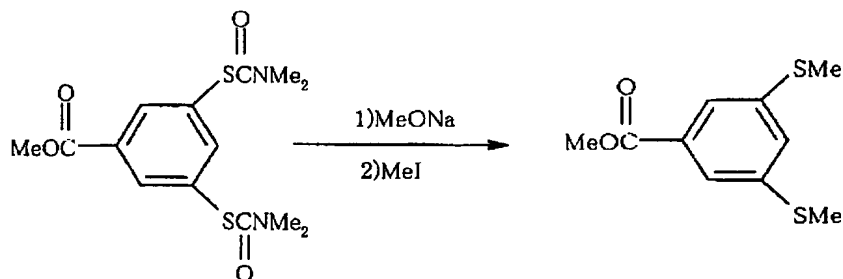
【0029】次に、下部ポリイミドLB膜層3の上に、中間電極層4として本発明 dendリマー分子を挿入したポリイミドLB膜を単分子層形成する。その際に、本発明 dendリマー分子を中間電極として機能させるためには、ポリイミドLB膜中に本発明 dendリマー分子を適当な濃度 (0.01-1%) で使用することが必要である。中間電極層4の上には、上部ポリイミドLB膜層5を下部ポリイミドLB膜層3と同様に形成させる。この上部ポリイミドLB膜層5は、20-30層のポリイミド単分子膜を累積することで構成される。この上部ポリイミドLB膜層5の上に、上部電極6を積層することによって、本発明の単一電子トンネル素子が得られる。この単一電子トンネル素子では、電子トンネル層となる、下部ポリイミドLB膜層3、上部ポリイミドLB膜層5及び中間電極層4を全てポリイミドLB膜からなる有機分子材料により構成することで、良好な単一電子トンネル伝導特性を発現させることが可能となる。

【0030】実施例1

メチル 3, 5-ビス-ジメチルチオベンゾエートの製造

【化33】





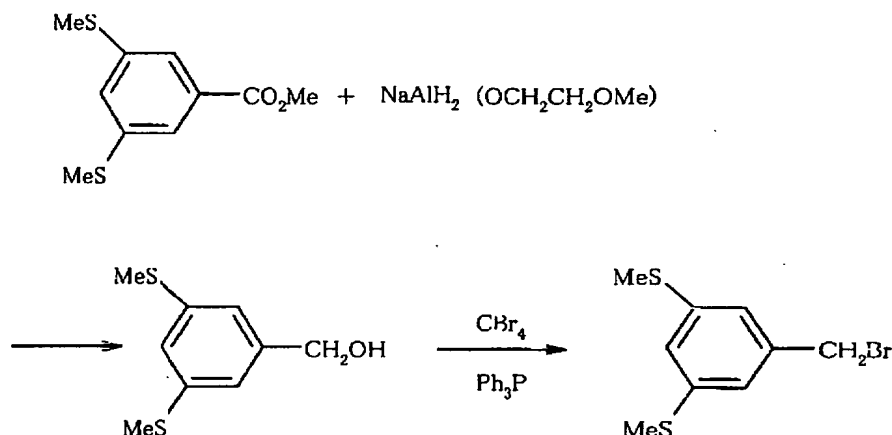
メチル 3, 5-ビス-ジメチルカルバモイルスルフェニルベンゾエート 20 g を乾燥メタノール 500 に加熱溶解し、窒素雰囲気中ナトリウムメトキシド 30 g を滴下した。その後、混合物を 1 時間加熱還流下に反応させてから、少し冷やし、沃化メチルを過剰に加え、混合物を 3 時間加熱還流下に反応させ、減圧下に濃縮して得た残渣をクロロホルムを用いるクロマトグラフィーで精製して目的物を得た。収量 10.5 g (79.3%)、融

点 46℃。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ , TMS); 2.5 (6H, s), 3.9 (3H, s), 7.2 (1H, s), 7.6 (2H, s)

#### 【0031】実施例 2

3, 5-ジメチルメルカプトベンジルアルコールを経て 3, 5-ジメチルメルカプトベンジルブロマイドの製造  
【化 34】



ソディウムジヒドロビス(2-メトキシエトキシ)アルミネート(トルエン中 70%, 50 g, 0.17 モル)を乾燥テトラヒドロフランに窒素気流中に溶解し、これにメチル 3, 5-ジメチルメルカプトベンゾエート 22.8 g のテトラヒドロフラン 100 mL 溶液を 5~10℃で滴下した。その後、混合物を同温度で 6 時間撹拌した。これを 50 mL の濃塩酸と氷水 1 L との混合物に加え、クロロホルム 1 L で抽出した。抽出液をクロロホルムを展開液としたクロマトグラフィーで精製した。溶出液を減圧下に濃縮乾固して得られた残渣を石油エーテルで洗浄して 3, 5-ジメチルメルカプトベンジルアルコールを得て、このものを乾燥 THF 300 mL に溶解する。さらに  $\text{CBr}_4$  35 g を加えて、10℃以下で撹拌しながら  $\text{PPh}_3$  27 g を加える。反応液は一旦淡黄

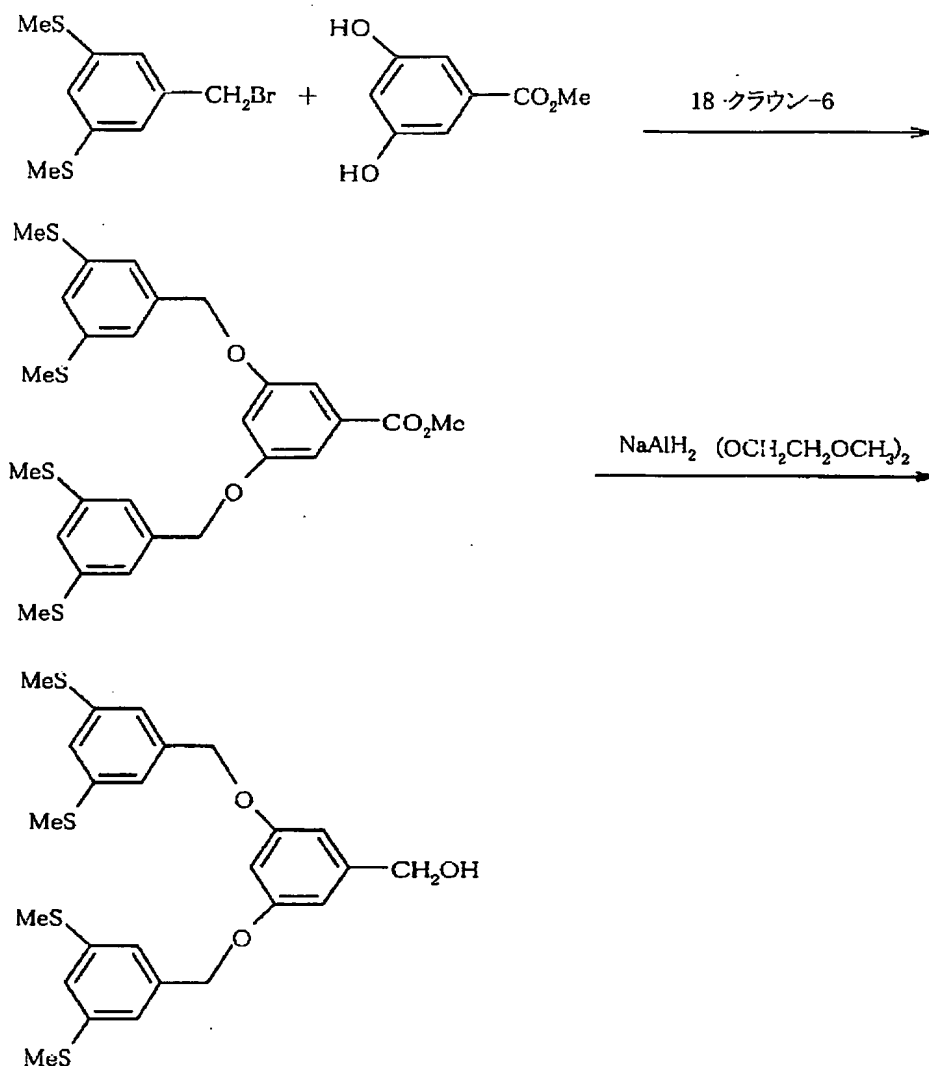
色の透明液となるが徐々に白結晶 ( $-\text{PPh}_3 \rightarrow 0$ ) が析出する。3 時間 20~25℃で反応後、白結晶を除き、濃縮し残渣をカラムクロマト ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :ヘキサン=1:1) で精製し、3, 5-ジメチルメルカプトベンジルブロマイドを得た。収量 21.6 g (82%)、融点 76~77℃。THF はテトラヒドロフランを表わす(明細書の他の個所でも同じ)。

#### 【0032】実施例 3

メチル 3, 5-ビス-(3, 5-ジメチルメルカプトベンジルオキシ)ベンゾエートを経て 3, 5-ビス-(3, 5-ジメチルメルカプトベンジルオキシ)ベンジルアルコールの製造

#### 【化 35】





3, 5-ジメチルメルカプトベンジルブロマイド 21.0 g (0.080 モル)、メチル 3, 5-ジヒドロキシベンゾエート 6.7 g (0.040 モル)、炭酸カリウム 28.0 g (0.20 モル) および 18-クラウン-6 2.1 g (0.0080 モル) を乾燥アセトン 500 mL に加え、窒素雰囲気中 15 時間、加熱還流させて反応させた。反応液から不溶物を濾去し、濾液を減圧下に濃縮乾固した。残渣をクロロホルムを展開液としたカラムクロマトグラフィーで精製し、溶出液を減圧下に濃縮してメチル 3, 5-ビス-(3, 5-ジメチルメルカプトベンジルオキシ)ベンゾエートを得た。収量 21.0 g (98.9%)、融点 121~122°C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ , TMS); 2.4 (12H, s), 3.8 (3H, s), 4.9 (4H, s), 6.3~7.2 (9H, m)

ソディウム ジヒドロビス(2-メトキシエトキシ)アルミネート (トルエン中 70%, 22.7 g, 0.07

8 モル) にメチル 3, 5-ビス-(3, 5-ジメチルメルカプトベンジルオキシ)ベンゾエート 21.0 g を 180 mL のテトラヒドロフランに溶解した溶液を窒素気流中 5~10°C で 30 分間で滴下した。その後、反応混合物を 5 時間攪拌し、これを希塩酸 2 L 中にあけた。クロロホルム 1 L で抽出した。抽出液を減圧下に濃縮乾固し、残渣をクロロホルムを展開溶媒とするカラムクロマトグラフィーで精製して、3, 5-ビス-(3, 5-ジメチルメルカプトベンジルオキシ)ベンジルアルコールを得た。収量 17.5 g (85.6%)。

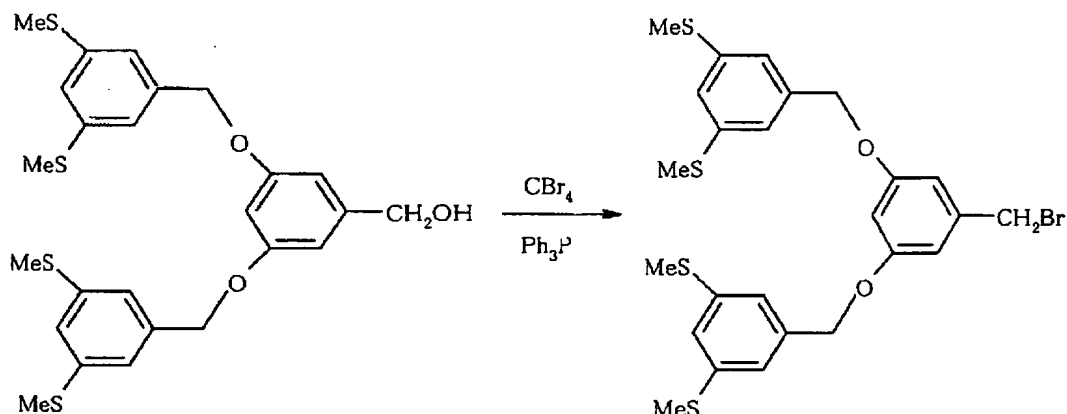
$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ , TMS); 2.4 (12H, s), 4.6 (2H, s), 4.9 (4H, s), 6.5~7.0 (9H, m)

#### 【0033】実施例 4

3, 5-ビス-(3, 5-ジメチルメルカプトベンジルオキシ)ベンジルブロマイドの製造

【化 36】





3, 5-ビス-(3, 5-ジメチルメルカプト-ベンジルオキシ) ベンジルアルコール 17.0 g (0.033 モル) とテトラブロモカーボン 14.2 g (0.043 モル) とをテトラヒドロフラン 100 mL に溶解し、1.0~10℃でトリフェニルフォスフィン 11.3 g (0.043 モル) を少しづつ加える。その後、上記温度に反応液を保ちながら7時間攪拌した。これを氷水 300 mL にあけて、クロロホルムで抽出した。抽出液をクロマトグラフィーで精製して、7.0 g の 3, 5-

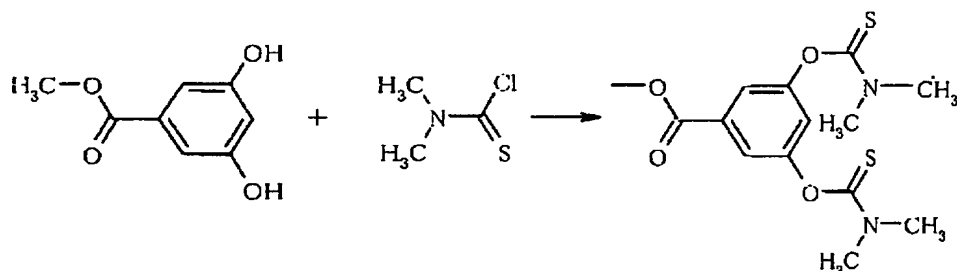
ビス-(3, 5-ジメチルメルカプト-ベンジルオキシ) ベンジルブロマイドを得た。

<sup>1</sup>H-NMR (δ ppm, CDCl<sub>3</sub>, TMS) ; 2.4(12H, s), 4.4(2H, s), 4.9(4H, s), 6.5~7.1(9H, m)

#### 【0034】実施例5

メチル 3, 5-ビス-ジメチルチオカルバモイルオキシベンゾエートの製造

#### 【化37】



メチル 3, 5-ジヒドロキシベンゾエート (168.2 g, 1.000 モル)、ジメチルチオカルバモイルクロライド (280.4 g, 2.20 モル、純度: 97%)、炭酸カリウム (300 g, 2.17 モル) およびアセトン (3000 mL) を攪拌機付きの5 L 丸底フラスコに入れた。反応混合物を攪拌下に40~50℃で24時間反応させた。反応混合物を減圧濃縮してアセトンを除去し過剰量の水で冷却するとメチル 3, 5-ビス-ジメチルチオカルバモイルオキシベンゾエートが無色結晶として得られ、これをエチルアルコールから再結晶すると297.5 g (収率87%) の針状晶が得られ

た。融点132~133℃。

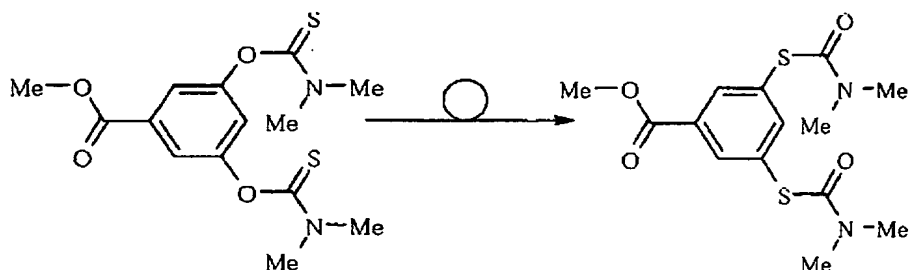
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) ; 3.34(6H, s, Me x 2), 3.44(6H, s, Me x 2), 3.90(3H, s, Me), 7.05-7.09(1H, m, ph-H), 7.64-7.67(2H, s, ph-H)

Me は CH<sub>3</sub> を、ph はフェニルを表わす (上記、下記の本明細書を通じて同じ)。

#### 【0035】実施例6

メチル 3, 5-ビス-ジメチルカルバモイルスルファニルベンゾエートの製造

#### 【化38】

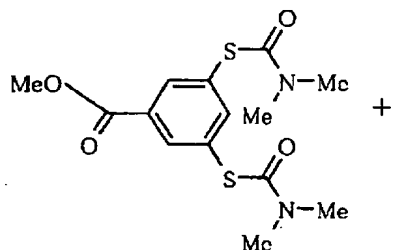


メチル 3, 5-ビス-ジメチルチオカルバモイルオキシベンゾエート (297.0 g, 0.867 モル) を2

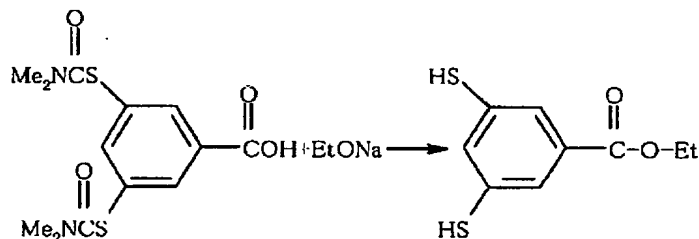
10~213℃で攪拌下に1, 3-イミダゾリジノン (1000 mL) に加えた。加熱還流条件下に反応を3



時間行い、1, 3-イミダゾリジノンとを溜去すると粘稠な液体が得られた。これに酢酸エチル (1000 mL) を加え、5%冷水酸化ナトリウム水溶液 (300 mL) および飽和食塩水 (300 mL) で洗浄し、硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。酢酸エチルを溜去した後、残渣をトルエン (500 mL) で再結晶するとメチル 3, 5-ビス-ジメチルカルバモイルスルファニルベンゾエート



メチル 3, 5-ビス-ジメチルカルバモイルスルファニルベンゾエート (34.2 g, 0.100 モル) を 43 g の 28% ソディウムメトキシドメチルアルコール溶液 (0.223 モル) とメチルアルコール (150 mL) との混合物と 22~25℃ で反応させた。500 mL の水で冷却し、反応混合物を濃塩酸で中和すると無色結晶が得られた。これをメチルアルコールで精製するとメチル 3, 5-ジメルカプトベンゾエート 12.5 g



ゾエートが無色針状晶として得られた。219 g (収率 74%)、融点 128~130℃

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3.05 (12H, s, Me x 4), 3.90 (3H, s, Me), 7.82 (1H, s, ph-H), 8.17 (2H, s, ph-H)

【0036】実施例 7

メチル 3, 5-ジメルカプトベンゾエートの製造  
【化 39】

(収率 62.5%) の無色粉末が得られた。融点 61~62℃。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3.51 (2H, s, SH x 4), 3.87 (3H, s, Me), 7.30 (1H, t, J=0.1 Hz, ph-H), 8.67 (2H, d, J=0.1 Hz, ph-H)

【0037】実施例 8

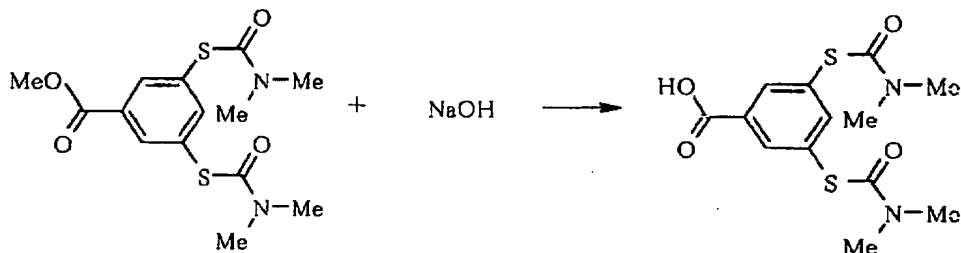
エチル 3, 5-ジメルカプトベンゾエートの製造  
【化 40】

(Et はエチルを意味する。以下同じ。)

常法によるエステル化反応により上記の反応を行い、エチル 3, 5-ジメルカプトベンゾエートを製造した。融点 49~51℃。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.36 (3H, t, J=0.02 Hz, Me), 3.51 (2H, s, SH x 2), 4.33 (2H, q, CH<sub>2</sub>), 7.31 (1H, s, ph-H), 7.68 (2H, s, ph-H)

又上記化合物の遊離カルボン酸である 3, 5-ジメルカ



メチル 3, 5-ビス-ジメチルカルバモイルスルファニルベンゾエート (3.42 g, 10 ミリモル) および 5% 水酸化ナトリウム水溶液 (10 mL, 12.5 ミリモル) とを攪拌下に 22~25℃ で 3 時間反応させた。反応混合物を 50 mL の水で冷却し、酢酸エチルエ

プト安息香酸は Boiko, V.N.; Shchupak, G.M.; Yagupol'skii, L.M. Zh. Org. Khim. (1985), 21(7), 1470-1477 に記載の製造方法によって製造した。

【0038】実施例 9

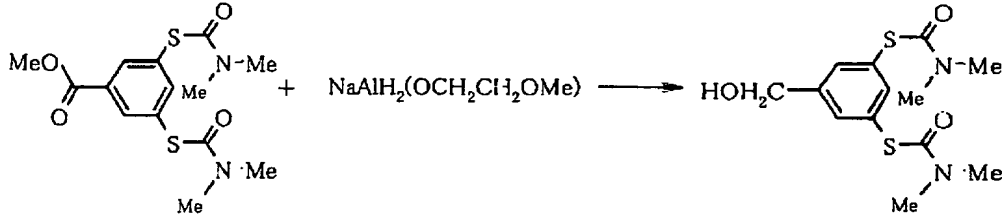
3, 5-ビス-ジメチルカルバモイルスルファニル安息香酸  
【化 41】

テル (300 mL x 3) で抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。反応混合物を減圧下に濃縮し、酢酸エチルエステルを溜去すると無色結晶を得た。これをエチルアルコールから精製すると 2.86 g (収率 87.2%) で 3, 5-ビス-ジメチルカルバモイルスルファニル安息



香酸を無色針状晶として得た。融点196～198℃(分解)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ): 2.96(6H, s, Me x 2), 3.03(6H, s, Me x 2), 7.82(1H, s, ph-H), 7.88(1H, s, ph-H), 8.10(1H, s, ph-H), 10.5(1H, br-s, OH)



20 mLのトルエンに溶解したメチル 3,5-ビス-ジメチルカルバモイルスルファニルベンゾエート (3.42 g、10ミリモル) をソディウム ジヒドロビス (2-メトキシエトキシ) アルミネート (トルエン中70%、8.7 g、30.1ミリモル) に15～30℃で加え、攪拌下3時間加熱還流条件下に反応させた。反応混合物を10 mLの濃硫酸を含む50 mLの水で冷却し、酢酸エチルエステル (30 mL×3) で抽出し、抽出液を硫酸マグネシウムで乾燥した。反応混合物を減圧下で濃縮し、酢酸エチルエステルを溜去すると2.54 gの無色油状物を得た。これをクロロホルムを溶出溶媒

#### 【0039】実施例10

3,5-ビス-ジメチルカルバモイルスルファニルベンジルアルコール

【化42】

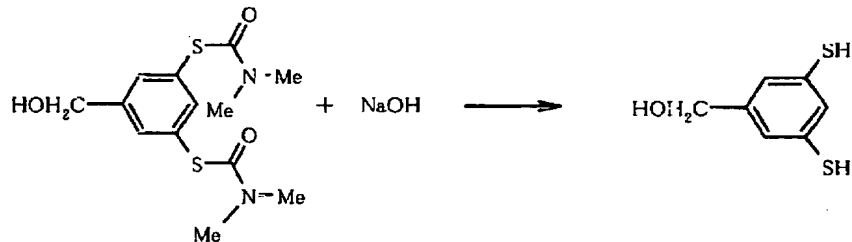
とするカラムクロマトグラフィーで精製すると3,5-ビス-ジメチルカルバモイルスルファニルベンジルアルコール (1.21 g、収率38.5%) が無色油状物として得られた。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.90(6H, s, Me x 2), 2.94(6H, s, Me x 2), 4.67(1H, s, OH), 4.50(2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 7.38(2H, s, ph-H), 7.44(1H, s, ph-H)

#### 【0040】実施例11

3,5-ジメルカプトベンジルアルコールの製造

【化43】

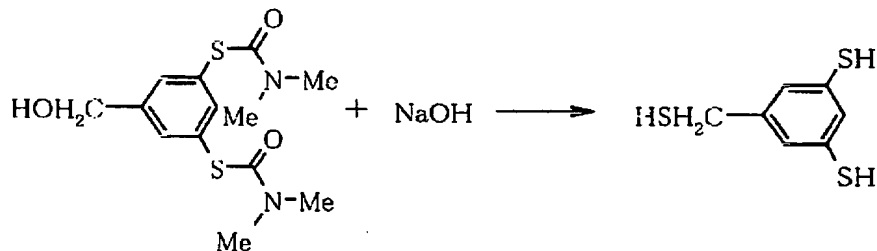


3,5-ビス-ジカルバモイルスルファニルベンジルアルコールを水酸化ナトリウムを使用する常法の加水分解により3,5-ジメルカプトベンジルアルコールを得る。

#### 【0041】実施例12

3,5-ジメルカプトベンジメルカプタンの製造

【化44】



3,5-ビス-ジメチルカルバモイルスルファニルベンジルアルコールを水酸化ナトリウムを使用する常法により3,5-ジメルカプトベンジルアルコールを得て、これを実施例17と同様にブロム化して3,5-ジメルカプトベンジブロマイドを得て、これを常法に従いチオ尿素と反応させたのち分解反応を行い、3,5-ジメル

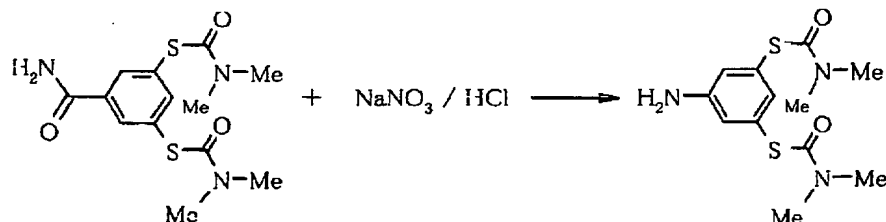
カプトベンジメルカプタンを得る。

#### 【0042】実施例13

3,5-ビス-ジメチルカルバモイルスルファニルアニリンの製造

【化45】



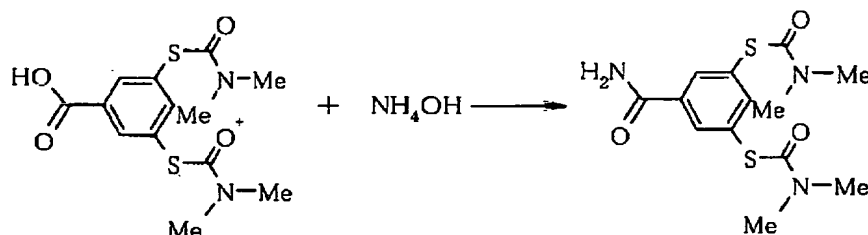


常法に従い、3,5-ビス-ジメチルカルバモイルスルファニルベンズアミドを $\text{NaNO}_3/\text{HCl}$ と反応させて、3,5-ビス-ジメチルカルバモイルスルファニルアニリンを得る。

#### 【0043】実施例14

3,5-ビス-ジメチルカルバモイルスルファニルベンズアミドの製造

#### 【化46】



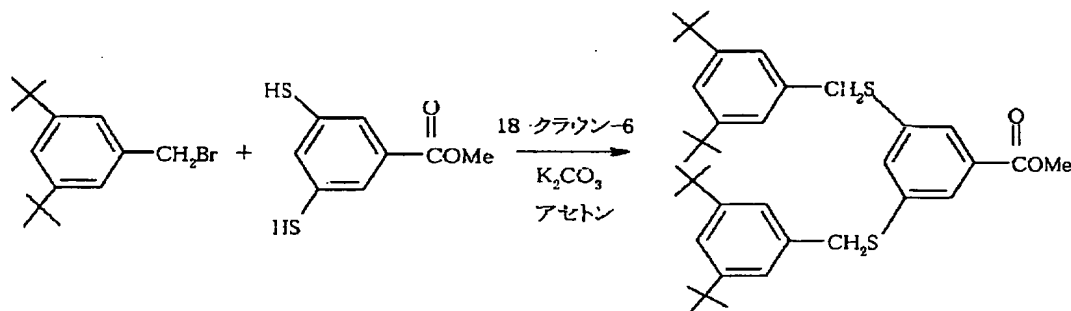
3,5-ビス-ジメチルカルバモイルスルフェニル安息香酸(3.28g、10ミリモル)とチオニルクロライド(30ミリモル)とを30mLのトルエンに加え、混合物を加熱還流条件下で2時間反応させた。過剰のチオニルクロライドとトルエンを除いた後、残渣をアンモニアエタノール溶液(10%、10mL)にそそぐと無色結晶として3,5-ビス-ジメチルカルバモイルスル

ファニルベンズアミドが得られた。融点 $264\sim 265^\circ\text{C}$ 。

#### 【0044】実施例15

メチル 3,5-ビス-(3,5-ジ-ターシャルブチルベンジルスルファニル)ベンゾエートの製造

#### 【化47】



メチル 3,5-ジメチルカプトベンゾエート(20.0g、100.0mmol)、3,5-ジ-ターシャルブチルベンジルブロマイド(57.0g、201.2mmol)、0.3gの18-クラウンエーテル-6(和光純薬製)および炭酸カルシウム(28.0g、202.6mmol)をアセトン350mLに加えて、12時間加熱還流する。反応終了後、析出塩を除き、アセトンを除去し、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製し(n-ヘキサン:ジクロロメタン=1:1)、目的物を無色針状晶として53.0gのメチル 3,5-ビス-

(3,5-ジ-ターシャルブチルベンジルスルファニル)ベンゾエートを得た。融点 $102\sim 103^\circ\text{C}$ 。

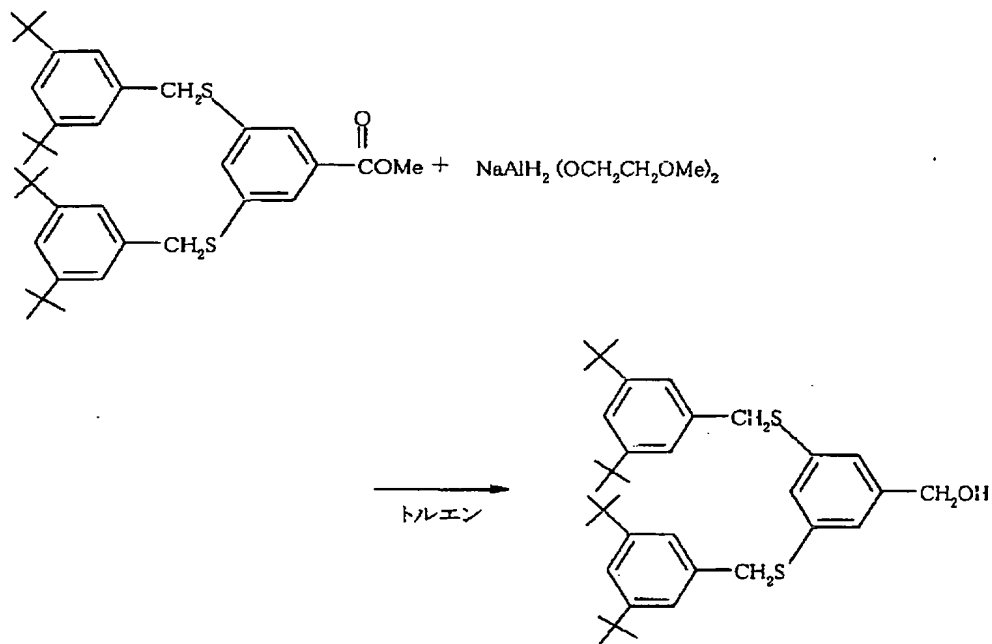
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 1.29(36H, s, tert-Bu-H), 3.70(3H, s, Me), 3.90(4H, s,  $\text{SCH}_2$ ), 7.10(4H, s, ph-H), 7.29(3H, br-s, ph-H), 7.77(12H, s, ph-H)

#### 【0045】実施例16

3,5-ビス-(3,5-ジ-ターシャルブチルベンジルスルファニル)ベンジルアルコールの製造

#### 【化48】





メチル 3,5-ビス-(3,5-ジ-ターシャルブチルベンジルスルファニル)ベンゾエート (52.0 g、86.0 mmol) をトルエン 300 mL に溶解し、35℃以下に保ちながらソディウムジヒドロビス(2-メトキシエトキシ)アルミネートの70%トルエン溶液 (52 g、180.0 mmol) を滴下し、同条件で2時間攪拌する。反応終了後、冷10%塩酸溶液 500 mL 中に反応液を注入し、10分間攪拌後トルエン層を分離、無水MgSO<sub>4</sub>で脱水する。トルエン層を濃縮後、カラムクロマト精製(ジクロルメタン)し、無色粘稠性

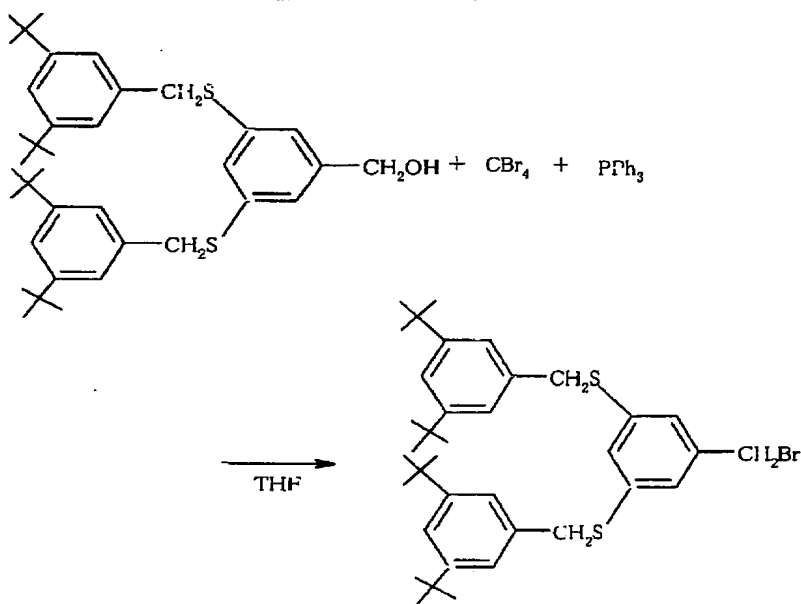
物質として3,5-ビス-(3,5-ジ-ターシャルブチルベンジルスルファニル)ベンジルアルコール 4.96 g を得た。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>); 1.42(36H, s, tert-Bu-H), 4.18(4H, s, S-CH<sub>2</sub>), 4.67(2H, s, CH<sub>2</sub>O), 7.23-7.26(7H, m, ph-H), 7.42(2H, s, ph-H)

#### 【0046】実施例17

3,5-ビス-(3,5-ジ-ターシャルブチルベンジルスルファニル)ベンジブロマイドの製造

【化49】



3,5-ビス-(3,5-ジ-ターシャルブチルベンジルスルファニル)ベンジルアルコール (49.0 g、84.9 mmol) および四臭化炭素 (28.2 g、85.0 mmol) をTHF(テトラヒドロフラン) 300 mL に溶解し、トリフェニルホスフィン (23.5

g、89.6 mmol) を10℃以下で攪拌しながら加える。反応液は、一旦透明液となり徐々に無色結晶が析出してくる。その後、反応混合物を25~30℃で1夜攪拌し、析出物を濾去し濃縮する。残渣はカラムクロマト精製(n-ヘキサン:ジクロルメタン=1:1)し、



無色粘稠物質として3,5-ビス-(3,5-ジ-tert-ブチルベンジルチルベンジルスルファニル)ベンジブロマイド34.8gを得た。

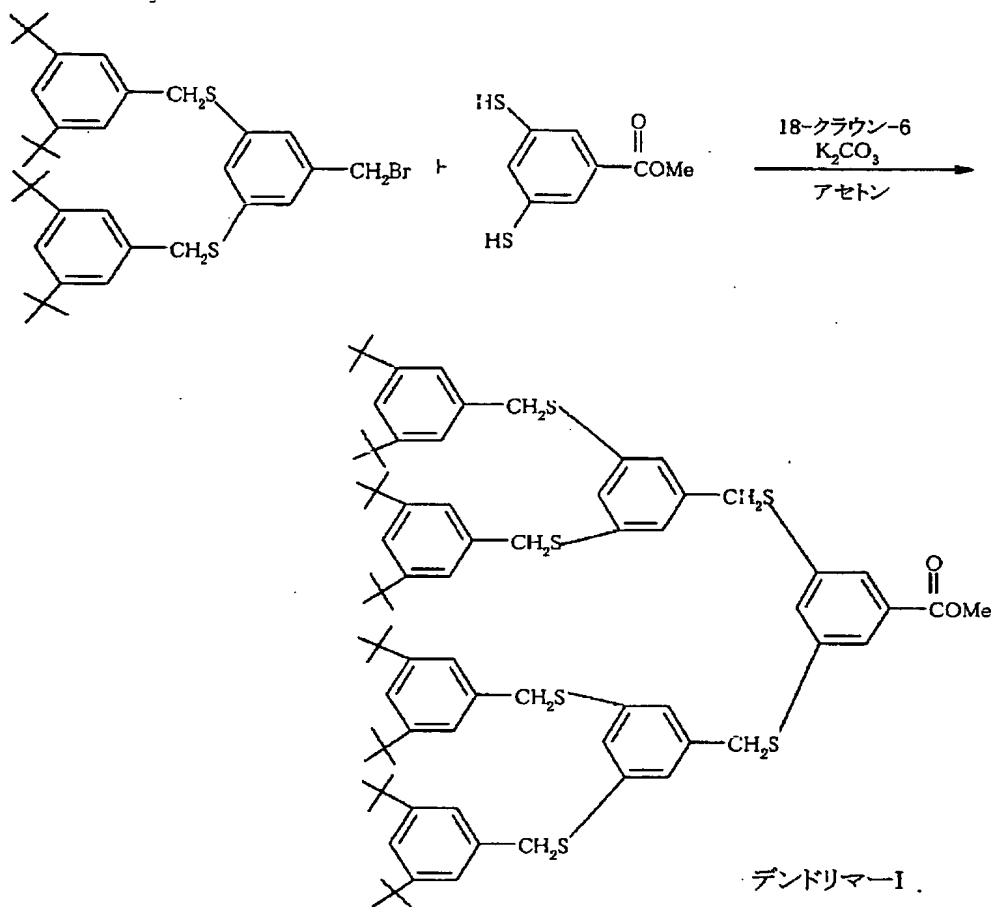
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.43(36H, S, tert-Bu-H), 4.18(4H, S,  $\text{SCH}_2$ ), 4.44(2H, S,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 7.23-7.25(7H, m, ph-

H), 7.43(2H, S, ph-H)

【0047】実施例18

デンドリマーIの製造

【化50】



3,5-ビス-(3,5-ジ-tert-ブチルベンジルチルベンジルスルファニル)ベンジブロマイド(34.0g、53.1mmol)を用いて、実施例15と同様の方法で目的物として21.0gのデンドリマーI(無色粘稠物質)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.28(72H, S, tert-Bu-H), 3.76(3H,

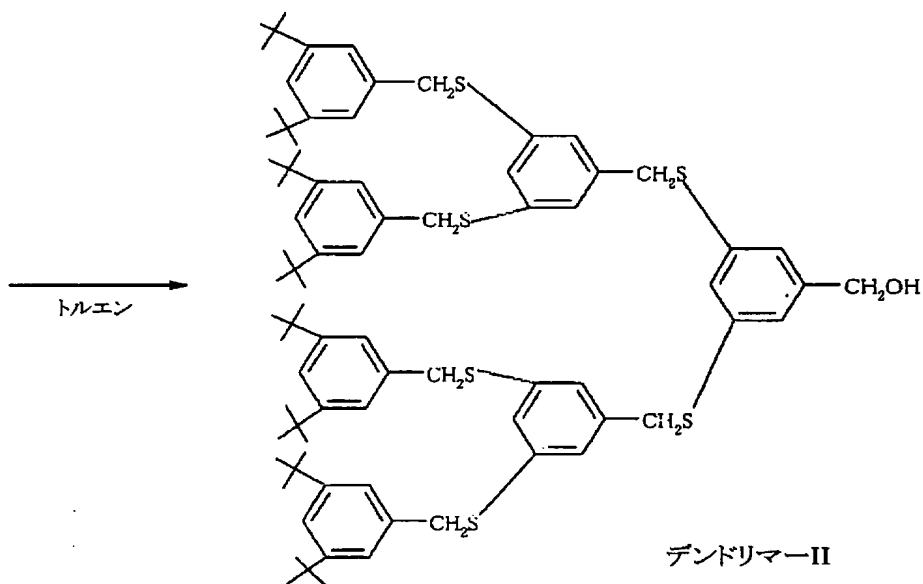
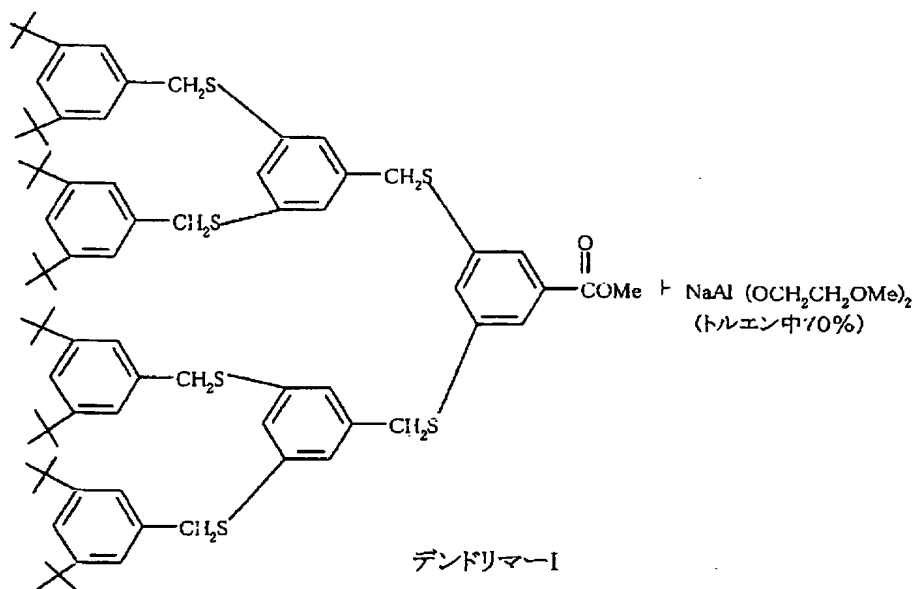
S, Me), 3.89(12H, S,  $\text{SCH}_2$ ), 7.10(12H, S, ph-H), 7.30(7H, S, ph-H), 7.78(2H, S, ph-H)

【0048】実施例19

デンドリマーIIの製造

【化51】





デンドリマーI (20.0 g, 15.17 mmol) を用いて、実施例16と同様の方法で目的物デンドリマーIIを13.4 g (無色粘稠性物質)を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.40 (72H, s, tert-Bu-H), 4.03 (12H, s, SCH<sub>2</sub>), 4.68 (2H, s, CH<sub>2</sub>O), 7.09-7.16 (12H, m, ph-

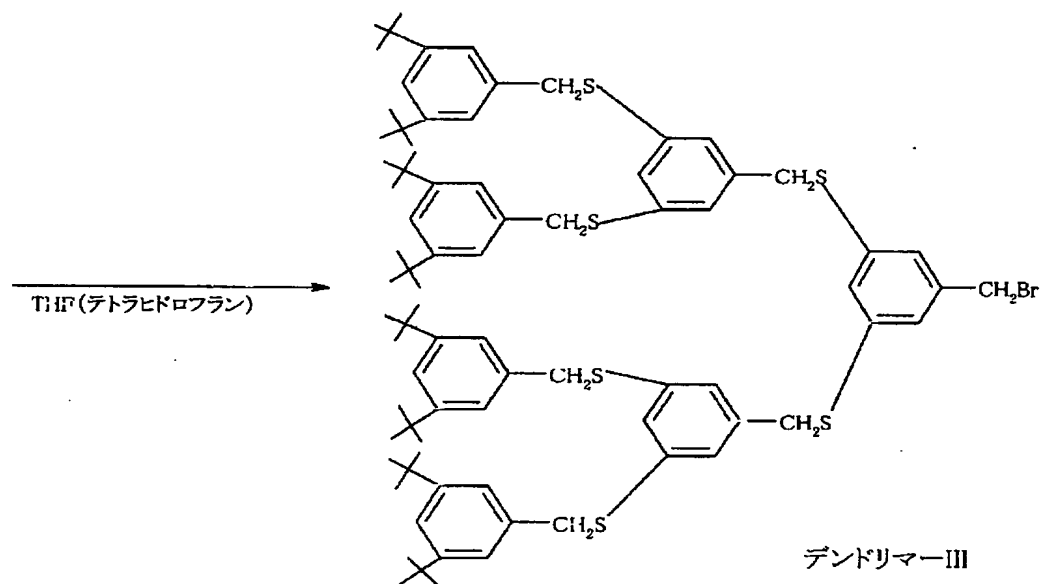
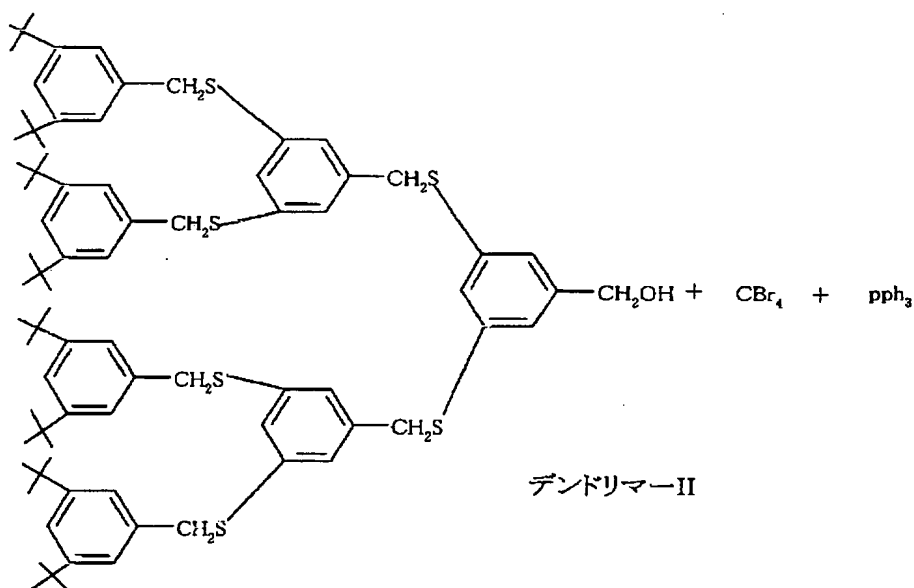
H), 7.30 (7H, s, ph-H), 7.76 (2H, s, ph-H)

【0049】実施例20

デンドリマーIIIの製造

【化52】





デンドリマーII (13.0g, 10.0mmol) を用いて、実施例17と同様の方法で6.7gの目的物デンドリマーIIIを無色粘稠性物質として得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.40 (72H, S, tert-Bu-H), 4.02 (12H, S,  $\text{SCH}_2$ ), 4.41 (2H, S,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 7.10-7.20 (12H, m, ph-H),

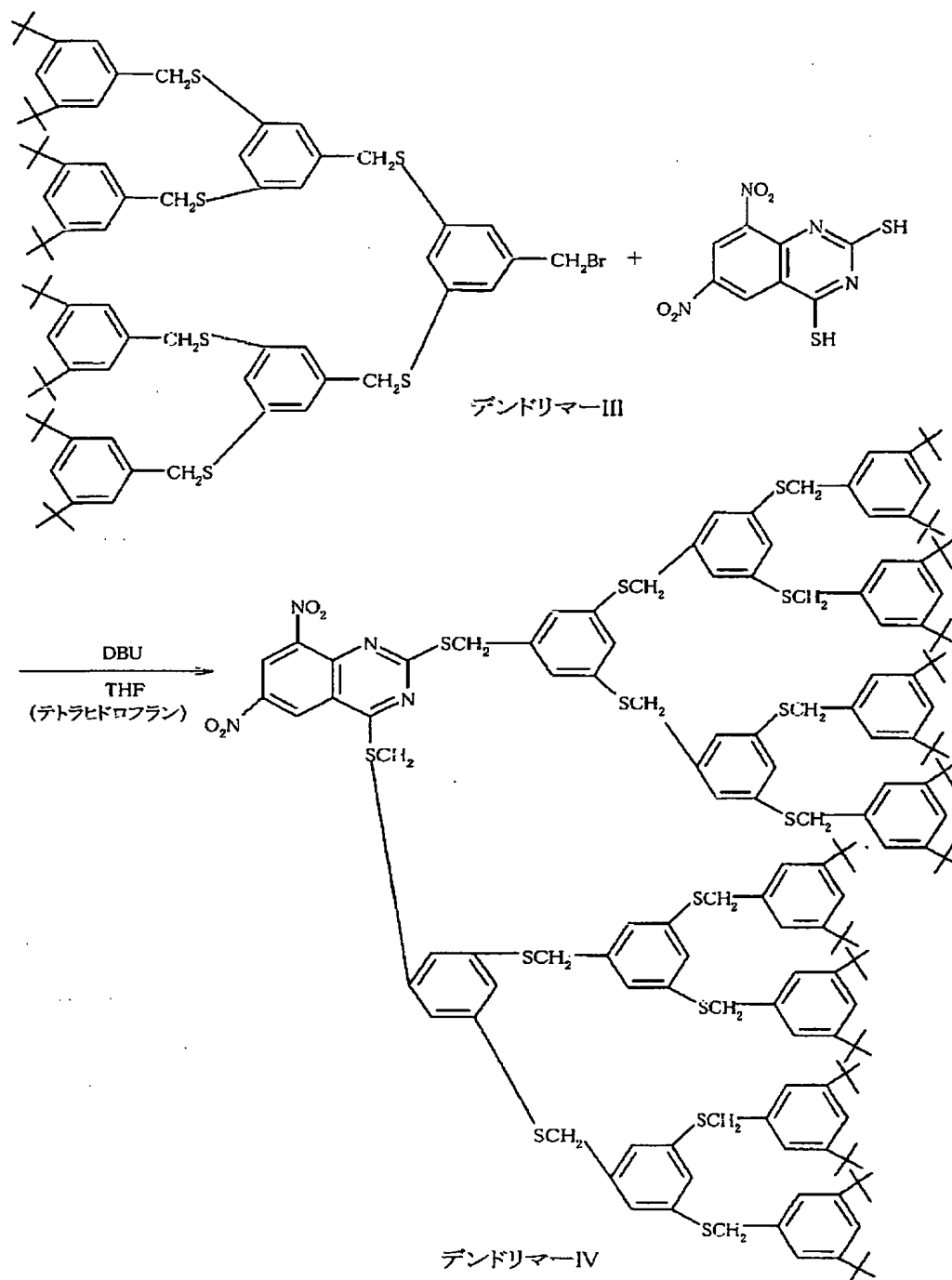
7.30 (7H, S, ph-H), 7.70 (2H, S, ph-H)

【0050】実施例21

デンドリマーIVの製造

【化53】





デンドリマーIIIを用いて、実施例18と同様の反応によりデンドリマーIVを製造する。すなわち常法に従いデンドリマーIIIと6,8-ジニトロ-2,4-ジメルカプトキナゾリンと1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデック-7-エンとをテトラヒドロフラン

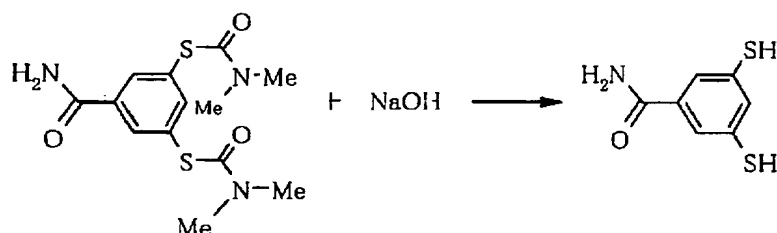
中で反応させて、デンドリマーIVを製造する。

【0051】実施例22

3,5-ジメルカプトベンズアミドの製造

【化54】



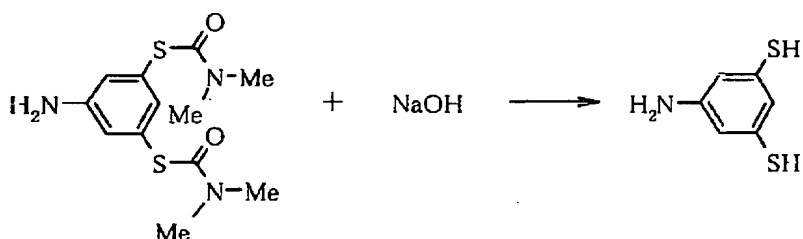


3,5-ビス-ジメチルカルバモイルスルファニルベンズアミドを常法による水酸化ナトリウム水溶液を用いる加水分解に付して、3,5-ジメルカプトベンズアミドを製造する。

【0052】実施例23

3,5-ジメルカプトアニリンの製造

【化55】

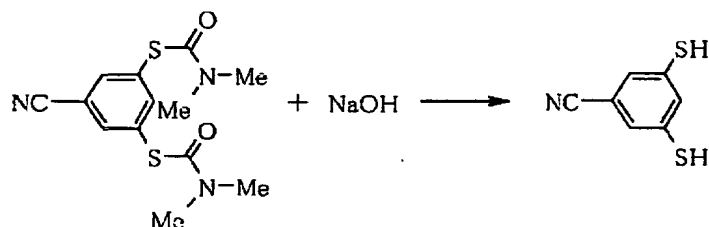


3,5-ビス-ジメチルカルバモイルスルファニルアニリンを常法による水酸化ナトリウム水溶液を用いる加水分解に付して、3,5-ジメルカプトアニリンを製造する。

【0053】実施例24

3,5-ジメルカプトベンズニトリルの製造

【化56】

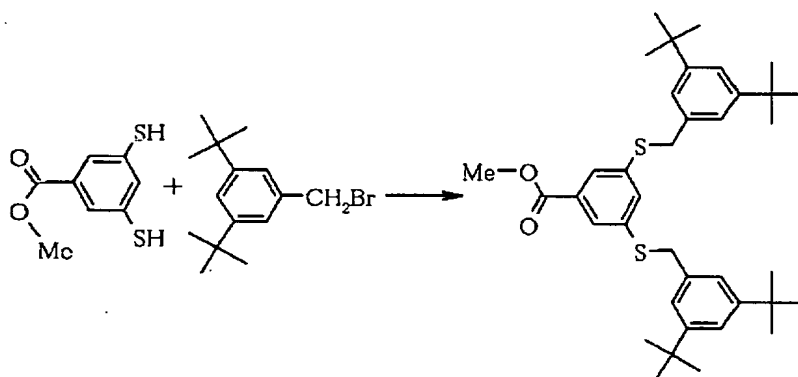


3,5-ビス-ジメチルカルバモイルスルファニルベンズニトリルを常法による水酸化ナトリウム水溶液を用いる加水分解に付して、3,5-ジメルカプトベンズニトリルを製造する。

【0054】実施例25

メチル 3,5-ビス-(3,5-ジターシャルブチルベンジルスルファニル)ベンゾエートの製造

【化57】



メチル 3,5-ジメルカプトベンゾエート (20.0 g, 100.0ミリモル) と 3,5-ジターシャルブチルベンジルブロマイド (分子量283.25, 57.0 g, 201.2ミリモル) および炭酸カリウム (分子量138.21, 28.0 g, 202.6ミリモル) を 350 mL アセトンに加え、混合物を加熱還流下で12

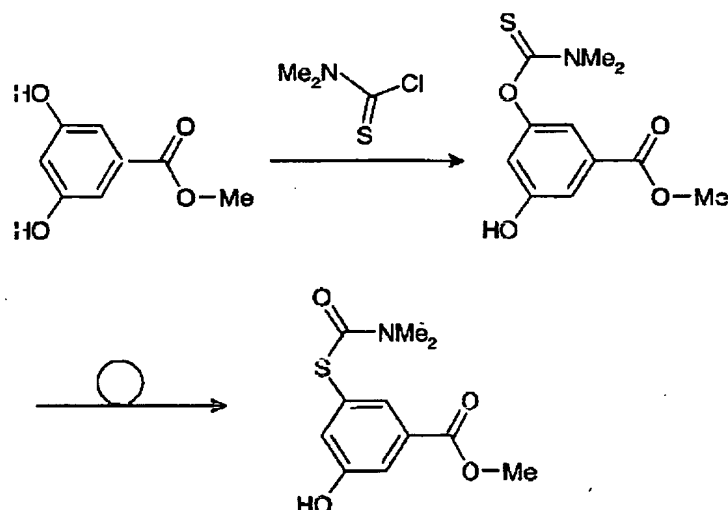
時間反応させた。アセトンと塩を除去したのち、残渣をジクロロメタンを展開溶媒とするカラムクロマトグラフィーで精製して、メチル 3,5-ビス(3,5-ジターシャルブチルベンジルスルファニル)ベンゾエートを針状晶として得た。

【0055】実施例26



メチル 3-ジメチルアミノスルファニル-5-ヒドロキシベンゾエイトの製造

【化58】



実施例5および6の操作法に準じて半量のジメチルチオカルバモイルクロライドを使用してメチル 3-ジメチルアミノスルファニル-5-ヒドロキシベンゾエイトをメチル 3, 5-ジヒドロキシベンゾエイトから26%の収率で製造した。融点135~138℃。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) ; 3.00 & 3.05(6H, s & s, 2 x Me), 3.58(1H, br-s, OH), 3.84(3H, s, Me), 7.05, 7.47 & 7.78(3H, s, s & s, Ph-H)

#### 【0056】実施例27

図2-図4は、本発明の単一電子トンネル素子の一例を示す模式図である。図2は平面図、図3は図2のXY線における断面図、そして図4は素子の接合部分を拡大した概念図である。図3において記号9は、下部ポリイミドLB膜層3、中間電極層4及び上部ポリイミドLB膜層5からなる電子トンネル層をあらわす。この単一電子トンネル素子では、ガラス基板1の上に下部電極2として、真空蒸着法により膜厚100nmで酸化膜形成の無いAu電極を形成させた。次に、下部電極2の上に、上記の式25で表される重合度を有するポリイミドLB膜を25層累積後、化学処理によりイミド化させて、下部ポリイミドLB膜層3を形成させた。次に、式25で表されるポリイミドと上記式24で表わされる dendrimer を、500:1となるように混合し、下部ポリイミドLB膜層3と同様にして、本発明 dendrimer 分子を挿入したポリイミドLB膜の単分子層からなる中間電極4を形成した。分子占有面積の実験から、この中間電極4では、ほぼ1μm角の面積幅に上記の式24の化合物が1000個程度存在し、中間電極として有効に機能した。中間電極層4の上には、下部ポリイミドLB膜層3と同様にして、ポリイミドLB膜を30層累積した後に、化学処理によりイミド化させて、上部ポリイミドLB膜層5を形成させた。最後に、上部ポリイミドLB膜層5の上に、下部電極2に交差する形で真空蒸着法により、膜厚

50-100nmの酸化膜形成の無いAu電極からなる上部電極6と上部予備電極7を形成し、単一電子トンネル素子を得た。この例における、上部予備電極7は、上部電極6と共に、本発明素子の特性上の差異を比較するために、予備的に形成したものである。また、上部電極6及び上部予備電極7の作成時には、下部電極2のエッジからの絶縁破壊並びに下部ポリイミドLB膜層3、中間電極層4及び上部ポリイミドLB膜5での欠陥による短絡を防ぐために下部電極2のエッジを覆うエッジ被覆層8を積層した。これらの操作で、素子面積50X100μm角の単一電子トンネル素子を作成した。作成した本発明化合物利用の単一電子トンネル素子は、下部電極2と上部電極6間の抵抗が数100Mから数10GΩとなるため、測定は2端子法を用い、クライオスタット中、一定温度の下で、ステップ電圧17を印可して電流計18で電流を測定した。絶対温度5.2Kにおいて測定したI-V特性を図5に示す。この図より、5.2Kの極低温ではあるが、単一電子トンネル特性である等間隔の電圧ステップが明確に現れている。単一電子トンネル現象に基づくステップ電圧幅は、中間電極4と下部電極2あるいは上部電極6の容量をC、電子電荷量をeとすると、e/Cの一定電圧幅となることがわかっている。図5より、その電圧幅は、0次、1次とも約100mVとなっており、明らかに単一電子トンネル特性を示している。なお、本明細書では%は重量%を表し、溶媒比は容量比で表してある。

#### 【0057】

【発明の効果】本発明の dendrimer 化合物は、光又は電気エネルギーによる刺激を受けると、直ちに発光により応答し、例えばメモリーのスイッチ機構材料として有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の単一電子トンネル素子の層構成を示



す模式図である。

【図2】 本発明の単一電子トンネル素子の1例を示す平面図である。

【図3】 図2のXX線における断面図である。

【図4】 図2の素子の接合部分を拡大した概念図である。

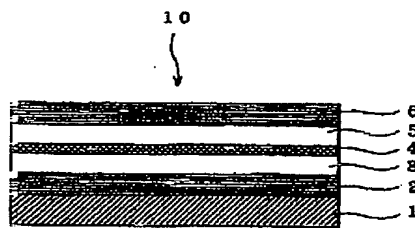
【図5】 本発明の単一電子トンネル素子の5.2KにおけるI-V特性を示すグラフである。

【符号の説明】

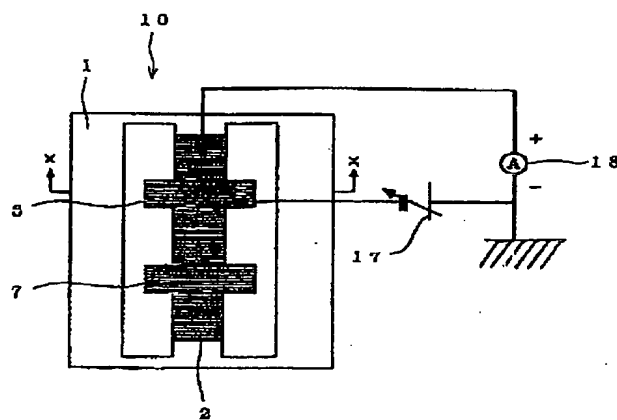
1 基板  
2 下部電極

3 下部ポリイミドLB膜層  
4 中間電極層  
5 上部ポリイミドLB膜層  
6 上部電極  
7 上部予備電極  
8 エッジ被覆層  
9 電子トンネル層  
10 単一電子トンネル素子  
17 ステップ電圧  
18 電流計

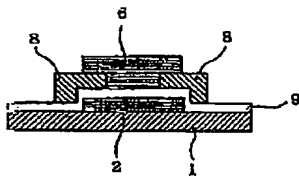
【図1】



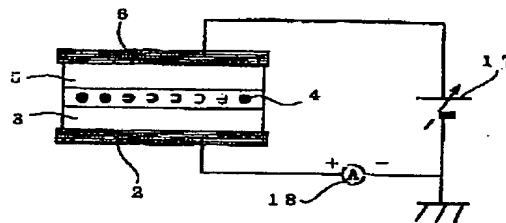
【図2】



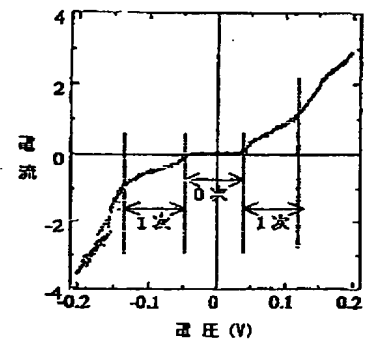
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
C 07 C 333/04  
C 07 D 239/95

識別記号

F I

C 07 C 333/04  
C 07 D 239/95

(参考)

(72)発明者 横山 士吉  
東京都小金井市貫井北町4-2-1 独立  
行政法人通信総合研究所内

(72)発明者 益子 信郎  
東京都小金井市貫井北町4-2-1 独立  
行政法人通信総合研究所内



(5) 102-220468 (P2002-220468A)

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AB46 TA04  
4J030 BA02 BA04 BB06 BF19 BG34